

Vermessung von Dispersion und  
Elektronendynamik der NTCDA/Ag(111)  
Grenzflächenzustände mittels  
2-Photonen-Photoemission

Philipps



Universität  
Marburg

Bachelorarbeit  
zur Erlangung des Bachelorgrades  
der Naturwissenschaften (B. Sc.)  
dem  
Fachbereich Physik  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von  
Benjamin Schmidt  
aus Dautphetal

Marburg/Lahn, 2010

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg als  
Bachelorarbeit am 15.06.2010 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Ulrich Höfer  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Peter Jakob

DIE VORBEDINGUNG FÜR ALLES WIRKLICHE WISSEN IST  
EIN PRÄZISES UNTERSCHIEDUNGSVERMÖGEN FÜR DIE  
GRENZE ZWISCHEN DEM, WAS MAN WIRKLICH WEISS, UND  
DEM, WAS MAN BLOSS MEINT.

KONFUZIUS

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	III
<b>1. Einleitung</b>	1
<b>2. Grundlagen</b>	3
2.1 Zweiphotonenphotoemission	3
2.2 Bildpotentialzustände	5
2.3 Die Ag(111)-Oberfläche	9
2.4 NTCDA	10
2.5 Das Ag(111)/NTCDA Interface	11
<b>3. Experimentelles</b>	17
3.1 Die Zapes-II UHV-Kammer	17
3.1.1 Pumpenkammer	18
3.1.2 Messkammer	18
3.1.3 Präparationskammer	18
3.1.4 Verdampfer	19
3.1.5 Manipulator und Probenhalterung	20
3.1.6 Lasersystem	20
3.2 Probenpräparation	22
3.2.1 Präparation der Ag(111)-Oberfläche	22
3.2.2 Präparation der NTCDA-Schichten	22
3.2.3 XPS	23
3.2.4 Bestimmung der Schichtdicke	23
3.2.5 Analyse der Schichtstruktur	24
<b>4. 2PPE an Ag(111)/NTCDA</b>	27
4.1 Vergleich der sauberen und NTCDA-bedeckten Oberfläche	27
4.2 Winkelaufgelöste Messungen	29
4.2.1 Bildpotentialzustände	30
4.2.2 Interface-Zustand	32
4.3 Zeitaufgelöste Messungen	33

4.3.1	Bildpotentialzustände . . . . .	33
4.3.2	Interface-Zustand . . . . .	35
4.4	Zustand an der Vakuumkante . . . . .	36
4.5	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	37
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung . . . . .</b>	<b>41</b>
	<b>Literaturverzeichnis . . . . .</b>	<b>43</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis . . . . .</b>	<b>47</b>
	<b>Danksagung . . . . .</b>	<b>49</b>
	<b>Erklärungen . . . . .</b>	<b>52</b>

# 1. Einleitung

Bei der Entwicklung moderner elektronischer Geräte stehen heutzutage vor allem Aspekte wie Mobilität und uneingeschränkte Einsetzbarkeit im Vordergrund. Daher sollen die verwendeten Materialien möglichst flexibel und die Bauteile möglichst kompakt sein. Herkömmliche anorganische Halbleiter wie Silizium werden jedoch aufgrund ihrer Kristallstruktur diesen Anforderungen nicht gerecht. Deshalb wird zu diesem Zweck auf organische Halbleiter gesetzt, die aus vergleichsweise großen Molekülen bestehen und deren Eigenschaften durch gezielte Manipulation der funktionellen Gruppen maßgeschneidert werden können. Die anhaltende Miniaturisierung der Bauteile führt zu dem Punkt, an dem Prozesse wichtig werden, die an einzelnen Molekülen oder Molekülschichten stattfinden. Bei solch kleinen Maßstäben ist ein Verständnis nicht nur des organischen Materials selbst, sondern auch der Grenzfläche zu dem Metall, durch das der organische Halbleiter mit Strom versorgt wird, unbedingt notwendig. Daher wird die Untersuchung der Elektronendynamik an Metall/Organik Grenzflächen zunehmend wichtiger. Die physikalische Grundlagenforschung untersucht dabei die Effekte, die beim Elektronentransport zwischen dem delokalisierten Elektronensystem des Metalls und den lokalisierten Elektronenorbitalen des Moleküls auftreten. Die Beschreibung und Erklärung der Phänomene stellt hierbei eine große Herausforderung dar. Ein in den letzten Jahren detailliert studiertes und gut verstandenes Modellsystem stellt die PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche dar [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Dort wurde ein Interface-Zustand gefunden, der bei der Adsorption der PTCDA-Moleküle entsteht und bereits ausführlich charakterisiert wurde [5]. Die Interpretation des Zustands wurde mittlerweile durch theoretische Rechnungen bestätigt [9]. Offen blieb die Frage, ob es sich bei den beobachteten Phänomenen um allgemein an Grenzflächen zwischen organischen Halbleitern und Metallen auftretende Phänomene oder um eine Besonderheit des untersuchten Systems handelt. Inhalt dieser Arbeit ist es, dieser Frage nachzugehen. Für die Untersuchungen wurde das dem PTCDA sehr ähnliche NTCDA-Molekül ausgewählt, da bei ersten Messungen an der NTCDA/Ag(111)-Grenzfläche ein dem PTCDA/Ag(111)-Interfacezustand ähnlicher Zustand gefunden wurde, der allerdings nicht eingehend untersucht wurde. Dies soll im Rahmen dieser Arbeit geschehen.

Dazu wurde das NTCDA/Ag(111)-Interface mit Zweiphotonenphotoemission spektroskopiert und die Elektronendynamik vermessen. Der Hauptaspekt lag hierbei auf der Untersuchung des Interfacezustands. Die im Rahmen der Messungen ebenfalls untersuchten Bildpotentialzustände zeigten teilweise ein anderes Verhalten als an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche, daher werden die Ergebnisse auch gezeigt.

Außerdem zeigte sich ein dispergierender Zustand an der Vakuumkante, der bisher nicht beobachtet wurde. Die Ergebnisse erster Dispersions- sowie Lebensdauermessungen werden ebenfalls vorgestellt.

## 2. Grundlagen

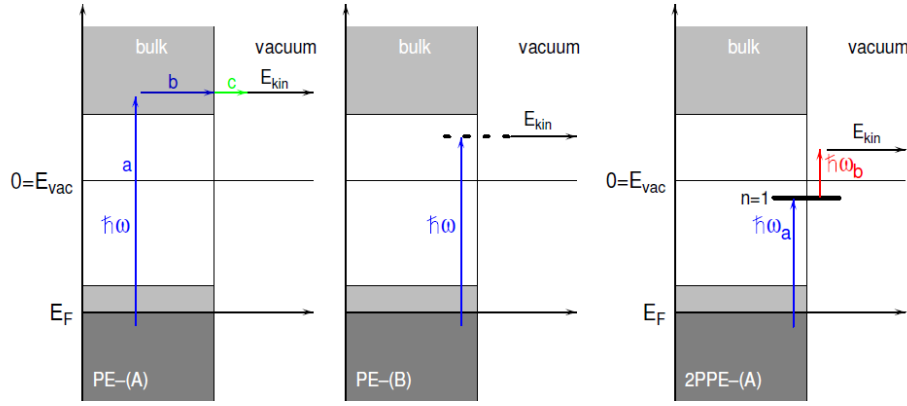
### 2.1 Zweiphotonenphotoemission

Bei der Photoelektronenspektroskopie wird der Effekt ausgenutzt, das Elektronen in Festkörpern bei der Bestrahlung mit Licht einzelne Photonen absorbieren und deren Energie aufnehmen können. Ist die aufgenommene Energie groß genug, kann das Elektron den Festkörper verlassen und mittels eines Detektors nachgewiesen werden. Für die kinetische Energie der austretenden Elektronen gilt der Zusammenhang

$$E_{kin} = E_Z + \hbar\omega - \Phi \quad (2.1)$$

wobei  $E_Z$  die Anfangsenergie des Elektrons im Zustand Z,  $\hbar\omega$  die Photonenenergie und  $\Phi$  die Austrittsarbeit des Festkörpers bezeichnet. Um aus der Messung der kinetischen Energie der nachgewiesenen Elektronen eine Aussage über die Zustände innerhalb des Festkörpers machen zu können, muss man also die Energie der anregenden Photonen möglichst genau kennen. Um dies zu gewährleisten, werden ausschließlich Photonen einer bekannten Energie verwendet. Je nach Energie der zur Anregung verwendeten Photonen unterscheidet man zwischen UPS (*Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*) und XPS (*X-ray Photoemission Spectroscopy*). Da die Energie der UV-Photonen wesentlich geringer ist als die der Röntgenphotonen, werden bei UPS-Untersuchungen vornehmlich Hüllenelektronen ausgelöst, während mittels XPS kernnahe Zustände spektroskopiert werden können. Abbildung 2.1 zeigt zwei Möglichkeiten für Einphotonenprozesse. Elektronen können entweder in ein höheres Band (PE-(A)) oder in einen mit dem Vakuum entarteten Zustand (PE-(B)) angeregt werden. Die Anregung in ein höheres Band kann dabei als aus drei Schritten zusammengesetzt betrachtet werden, wobei streng genommen alle Schritte zusammen passieren müssen. Diese Schritte sind die eigentliche Anregung in ein höheres Band (a), die Propagation des Elektrons an die Probenoberfläche (b) und der Austritt aus der Probe (c).





**Abb. 2.1:** Schaubild zur Photoemission. Elektronen können durch ein einzelnes Photon in ein höheres Band (A) oder einen mit dem Vakuum entarteten Zustand (B) angeregt werden und den Festkörper verlassen. Bei der 2PPE wird zuerst ein unbesetzter Zustand unterhalb der Vakuumenergie gepumpt, aus dem anschließend das Elektron von einem zweiten Photon emittiert wird.

Der Nachteil der gewöhnlichen Photoelektronenspektroskopie besteht darin, dass nur Zustände der Probe untersucht werden können, die von Elektronen besetzt sind, die also unterhalb des Fermi-Niveaus liegen. Darüber hinaus existiert aber eine Vielzahl weiterer, unbesetzter Niveaus. Um die Eigenschaften dieser Niveaus untersuchen zu können, wird die Technik der inversen Photoemission sowie die Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) genutzt. Da die inverse Photoemission in dieser Arbeit nicht zum Einsatz kommt, wird im folgenden nur die 2PPE genauer erläutert. Bei der 2PPE werden die Elektronen nicht nur durch ein einzelnes Photon aus dem Festkörper herausgelöst, sondern zuerst durch ein Photon der Energie  $\hbar\omega_a$  in einen unbesetzten Zustand angeregt (Pump-Prozess). Das nun angeregte Elektron wird durch ein zweites Photon der Energie  $\hbar\omega_b$  analog zur normalen Photoemissionsspektroskopie aus dem Festkörper ausgelöst und detektiert (Probe-Prozess). Um durch Ein-Photonen-Prozesse ausgelöste Elektronen zu vermeiden, sollten beide Photonenenergien so gewählt werden, dass sie die Austrittsarbeit der Probe nicht überschreiten.

Durch die Verwendung von zwei Laserstrahlen kann außerdem die Dynamik

der unbesetzten Zustände untersucht werden. Durch zeitlichen Versatz der Laserpulse zueinander kann die Lebensdauer der elektronischen Zustände untersucht werden. Weiterhin kann durch Verwendung unterschiedlicher Photonenenergien bestimmt werden, welcher der Laserstrahlen das Elektron angeregt und welcher es ausgelöst hat.

In Dispersionsmessungen kann die zweidimensionale Bandstruktur von Oberflächenzuständen parallel zur Oberfläche gemessen werden, indem die Elektronen winkelaufgelöst spektroskopiert werden. Aufgrund der Translations-symmetrie an geordneten Oberflächen von Kristallen und dem vernachlässigbar kleinen Photonenimpuls ist der Parallelimpuls  $k_{||}$  der emittierten Elektronen eine Erhaltungsgröße. Es gilt:

$$k_{||} = \frac{\sqrt{2m_e E_{kin}}}{\hbar} \cdot \sin(\theta) \quad (2.2)$$

mit der Masse  $m_e$  der Elektronen und dem Emissionswinkel  $\theta$  zur Oberflächennormalen.

## 2.2 Bildpotentialzustände

Bei den 2PPE-Untersuchungen an der Ag(111)-Oberflächen liefern die Bildpotentialzustände den dominanten Anteil des Signals. Sowohl für die saubere Ag(111)-Oberfläche[10, 11] als auch für das PTCDA/Ag(111)-Interface wurden sie ausführlich charakterisiert [11] und sollen deshalb an dieser Stelle vorgestellt werden.

Bildpotentialzustände sind elektronische Zustände, bei denen sich ein Elektron außerhalb eines Festkörpers unmittelbar vor dessen Oberfläche befindet. Es bewirkt durch elektromagnetische Wechselwirkung eine Polarisierung in dem Festkörper, wodurch ein attraktives Potential entsteht, in dem das Elektron gebunden ist. Dabei erfährt ein Elektron im Abstand  $z$  von der Oberfläche eine Anziehungskraft, die genau derjenigen entspricht, die von einer positiven Ladung im Abstand  $-z$  von der Oberfläche ausgehen würde. Daher spricht man in diesem Zusammenhang auch vom Modell der Spiegelladung.

Die mögliche Existenz solcher Zustände wurde zuerst von Cohen und Cole [12] sowie Shikin [13] für flüssiges Helium diskutiert. Ein erster experimenteller Nachweis gelang Grimes und Brown mittels Mikrowellenabsorption[14]. Theoretische Voraussagen zur Existenz von Bildpotentialzuständen auch an Metalloberflächen [15] konnten mittels inverser Photoemission [16, 17] und später auch durch 2PPE [18] bestätigt werden.

Kommt ein Elektron in die Nähe eines Einzelatoms der Polarisierbarkeit  $\alpha$ , wird das Atom polarisiert, was zur Ausbildung eines Dipols führt. Die Wechselwirkung zwischen Elektron und Dipol im Abstand  $r$  zueinander kann durch das Potential

$$V(r) = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha e^2}{r^4} \quad (2.3)$$

beschrieben werden. Elektron und Atom können sich allerdings nicht beliebig nahe aneinander annähern, da für kleine Abstände die Pauli-Repulsion dem attraktiven Potential entgegenwirkt. Aus der Kombination dieser beiden Effekte entsteht ein Gesamtpotential, das für einen Abstand  $r_0$  des Elektrons vom Atom ein Minimum aufweist.

Ersetzt man das Einzelatom durch ein homogenes polarisierbares Medium, kann die atomare Polarisierbarkeit  $\alpha$  durch die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  ersetzt werden. Befindet sich das betrachtete Elektron in einem Medium mit Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_1$  vor einer Grenzfläche zu einem anderen Medium mit Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_2$ , kann das Potential im Abstand  $z$  senkrecht zur Grenzfläche als

$$V(z) = -\frac{1}{4} \cdot \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_1(\epsilon_1 + \epsilon_2)} \frac{e^2}{z} \quad (2.4)$$

angenähert werden, wenn die laterale Ausdehnung der Grenzfläche als unendlich angenommen wird. Betrachtet man die Situation eines einzelnen Elektrons im Vakuum vor der Oberfläche eines Dielektrikums mit Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ , so wird  $\epsilon_1 = 1$  und  $\epsilon_2 = \epsilon$ .

Da das Potential nur vom Abstand zur Grenzfläche abhängt, ist das Elektron nur in der Richtung senkrecht zur Oberfläche gebunden, parallel zur Oberfläche kann es sich jedoch frei bewegen. Das resultierende eindimensionale Problem kann analog zum Wasserstoffatom gelöst werden, wenn man die effektive Kernladungszahl  $Z = \frac{1}{4} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1}$  einführt, was zu den Bindungsenergien

$$E_n = E_{vac} - \frac{Ry^* \cdot Z^2}{(n + a)^2} \quad (2.5)$$

für den Zustand mit Quantenzahl  $n$  führt. Hierbei ist  $E_{vac}$  die Vakuumenergie,  $Ry^* = m_{eff} \cdot 13.6 \text{ eV}$  eine mit der effektiven Masse des Elektrons modifizierte Rydbergkonstante und  $a$  der Quantendefekt. Da Metalle aufgrund der hohen Ladungsträgermobilität quasi instantan auf von dem Einzelelektron ausgehende Felder reagieren können, kann  $\epsilon \approx \infty$  angenommen werden, was in Gleichung 2.5 zu  $Z = \frac{1}{4}$  und somit zu

$$E_n = E_{vac} - \frac{0.85 \text{ eV}}{(n + a)^2} \quad (2.6)$$

führt.

Anhand obiger Gleichung lassen sich zwei wichtige Eigenschaften der Bildpotentialzustände direkt erkennen, die im Experiment ausgenutzt werden können. Zum einen sind die Zustände nicht relativ zum Fermi-niveau des Festkörpers, sondern relativ zum Vakuumniveau gebunden und zum anderen konvergiert die Energie der Zustände für zunehmende Quantenzahlen gegen die Vakuumenergie, was unter anderem zur Bestimmung der Austrittsarbeit der untersuchten Probe genutzt werden kann. Durch die Analogie des Problems zum Wasserstoffatom können außerdem Aussagen über die räumliche Lokalisation der einzelnen Bildpotentialzustände sowie deren Lebensdauer gemacht werden. Um eine Abschätzung der Position der Elektronen vor der Oberfläche zu bekommen, kann der Abstand von der Grenzfläche als der Schwerpunkt  $z_n$  der zugehörigen Wellenfunktion definiert werden. Somit erhält man

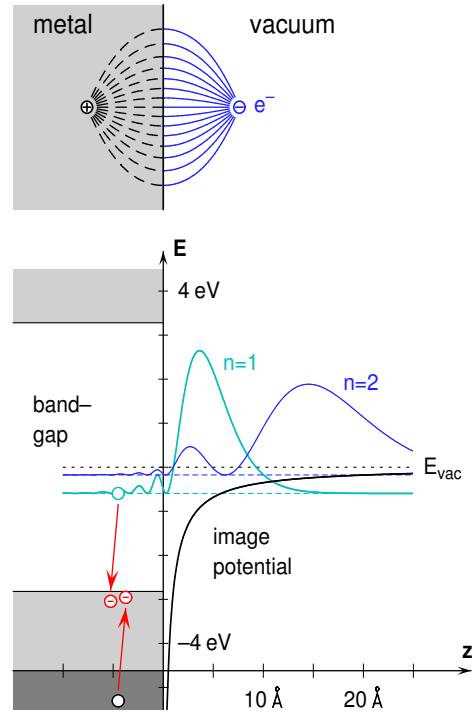
$$z_n = \frac{a_0}{Z \cdot m_{eff}} (n + a)^2 \quad (2.7)$$

Abbildung 2.2 veranschaulicht das Modell der Bildladung. Außerdem sind für die Cu(100)-Oberfläche der Verlauf des Bildpotentials sowie die Zustandsdichten der ersten beiden Bildpotentialzustände gezeigt.

Der Zerfall von Elektronen aus Bildpotentialzuständen zurück ins Metall erfolgt im Wesentlichen durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Dabei kann die Gesamtzerfallsrate als Summe der Einzelzerfallsraten dreier verschiedener Prozesse errechnet werden[19].

$$\Gamma_{e-e} = \Gamma_{bulk} + \Gamma_{vac} + \Gamma_{int} \quad (2.8)$$

Hierbei bezeichnet  $\Gamma_{bulk}$  die Zerfallsrate, die durch die direkte Wechselwirkung von Bildpotentialelektronen mit Festkörperelektronen innerhalb des Festkörpers bestimmt ist. Diese muss offensichtlich mit dem Anteil der Wellenfunktion innerhalb des Festkörpers zusammenhängen. Die Rate  $\Gamma_{vac}$  beschreibt den Zerfall von Elektronen, die sich vor der Grenzfläche im Vakuum befinden. Die Relaxation kann hier durch Coulomb-Wechselwirkung mit den Volumenelektronen initiiert werden. An der Oberfläche des Festkörpers ist die Elektronendichte gegenüber dem Inneren jedoch drastisch reduziert, was zu einer geringeren Abschirmung der Elektronen voneinander führt. Dieser



**Abb. 2.2:** **oben:** Veranschaulichung des Modells der durch das Elektron hervorgerufenen Spiegelladung im Inneren des Metalls. **unten:** Bildpotentialzustände an der Cu(100)-Oberfläche. Dargestellt sind sowohl der Verlauf des Bildpotentials als auch die Zustandsdichte der ersten beiden Bildpotentialzustände.

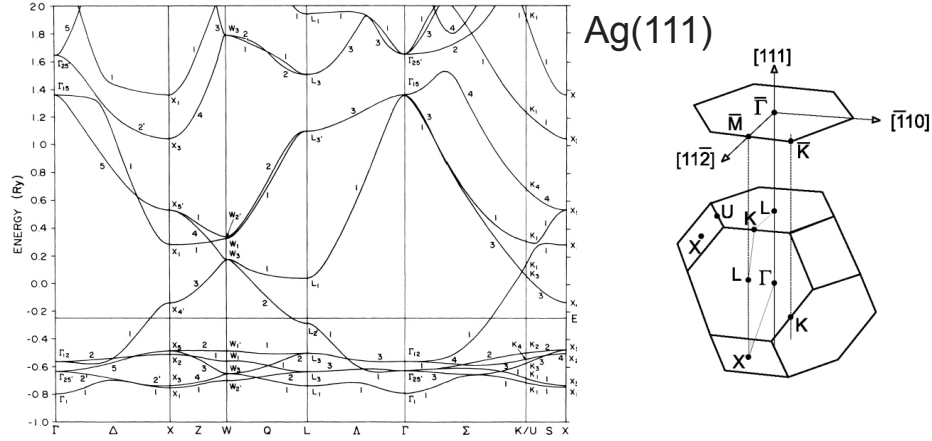
Effekt wird mit der Zerfallsrate  $\Gamma_{int}$  berücksichtigt.

Da festgestellt wurde, dass sich an (100)- und (111)-Oberflächen die beiden letzten Prozesse gegenseitig nahezu kompensieren, können sie bei der weitergehenden Betrachtung vernachlässigt werden [19, 20]. Die Zerfallsrate wird dann nur noch durch den Beitrag  $\Gamma_{bulk}$  bestimmt. Die Zerfallsraten sind experimentell nicht direkt zugänglich. Gemessen werden können die Lebensdauern der Zustände, die mit den Zerfallsraten durch die Beziehung

$$\tau = \frac{\hbar}{\Gamma} \quad (2.9)$$

verknüpft sind.

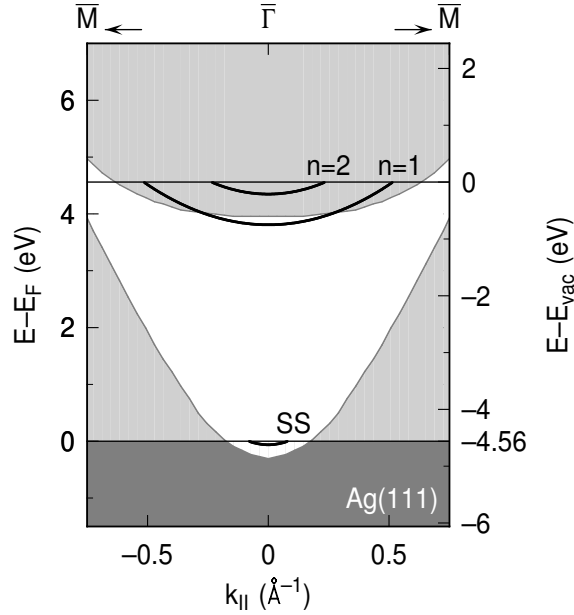
## 2.3 Die Ag(111)-Oberfläche



**Abb. 2.3: links:** Mittels Dichtefunktionaltheorie gerechnete Bandstruktur des Silberkristalls für verschiedene Symmetrierichtungen aus [21]. **rechts:** Konstruktion der Oberflächenbrillouinzone durch Projektion der Brillouinzone des Raumgitters in  $[111]$ -Richtung aus [22].

Im Silbereinkristall sind die Atome in der fcc-Struktur angeordnet. Diese regelmäßige Anordnung bewirkt die Ausbildung einer Bandstruktur, die z.B. im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet werden kann. Projiziert man die Brillouinzone des Raumgitters in  $[111]$ -Richtung, so erhält man die Oberflächenbrillouinzone und kann die Oberflächenbandstruktur berechnen. Abbildung 2.3 zeigt die Ergebnisse einer solchen DFT-Rechnung sowie die schematische Projektion der Brillouinzone.

Für die Ag(111)-Oberfläche ergibt sich die in Abbildung 2.4 gezeigte elektronische Struktur. Die besetzten projizierten Volumenzustände sind dunkelgrau hinterlegt, unbesetzte hellgrau. Der weiße Bereich zwischen den Bändern entspricht der Bandlücke. Für die Ag(111)-Oberfläche reicht die Bandlücke am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt bis unter das Fermi-Niveau. Ein besetzter reiner Oberflächenzustand, der sogenannte Shockley-Zustand, entsteht. Dieser Zustand wurde erstmals 1939 vorausgesagt und entsteht durch den Bruch der Gittersymmetrie an der Kristalloberfläche [24]. Bei dem PTCDA/Ag(111)-System ist der Shockley-Zustand maßgeblich an der Bildung des entstehenden Interface-Zustands beteiligt. Desweiteren sind in der Abbildung die ersten beiden Bildpotentialzustände eingezeichnet. Deutlich zu erkennen ist, dass lediglich der  $n=1$  Bildpotentialzustand in der Nähe des  $\bar{\Gamma}$ -Punktes in der Bandlücke liegt. Die anderen Zustände sind mit den Volumebändern entartet, man spricht

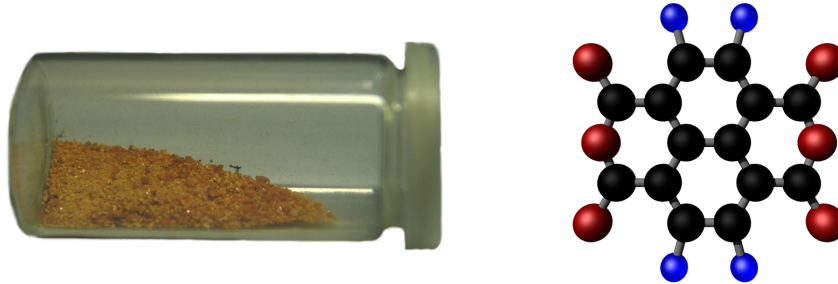


**Abb. 2.4:** Bandstruktur der Ag(111)-Oberfläche. Besetzte Volumenzustände sind dunkelgrau hinterlegt, unbesetzte Zustände hellgrau. Die Bandlücke ist weiß dargestellt (nach [23]). Eingezeichnet sind die ersten beiden Bildpotentialzustände sowie der Shockley-Oberflächenzustand (SS).

daher auch von Bildpotentialresonanzen. Für die saubere Ag(111)-Oberfläche sind sowohl die Eigenschaften der Bildpotentialzustände [10, 11] als auch des Shockley-Oberflächenzustands [25] bekannt.

## 2.4 NTCDA

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten organischen Molekül handelt es sich um 1,4,5,8-NaphthalenTetraCarboxylDiAnhydrid (NTCDA, Summenformel  $C_{14}O_6H_4$ , Molekulargewicht 268.178 amu), das aus einem Naphthalenkern mit konjugiertem  $\pi$ -System sowie zwei Anhydridgruppen besteht. Das Molekül wurde aufgrund seiner Ähnlichkeit zu dem intensiv untersuchten und gut verstandenen PTCDA ausgewählt. Beide Moleküle besitzen dieselben funktionellen Gruppen, das PTCDA-Molekül besitzt jedoch statt eines Naphthalen- einen Perylenkern. Bei der Adsorption von PTCDA auf Ag(111) wurde ein Interfacezustand gefunden [4, 5, 6]. Dieser wurde unter anderem in der Doktorarbeit von C. H. Schwalb detailliert untersucht [26]. Der Interfacezustand liegt mit  $E - E_F = 0.6$  eV oberhalb des Fermi-niveaus und zeigt mit einer effektiven Masse von 0.39 eine starke Dispersion parallel zur Ober-



**Abb. 2.5: Links:** NTCDA in Pulverform. **Rechts:** Strukturformel von NTCDA. Das Molekül ist zusammengesetzt aus Kohlenstoff (schwarz), Sauerstoff (rot) und Wasserstoff (blau).

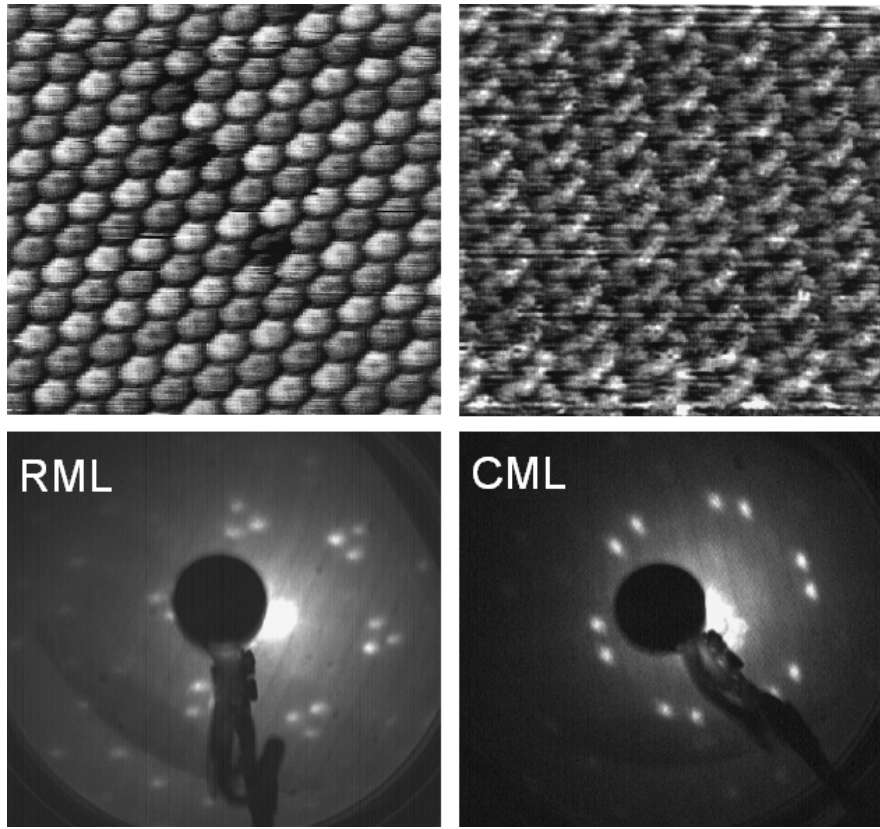
fläche. Desweiteren zeigen Dispersionsmessungen ein Umklappen an der kurzen Seite der PTCDA-Einheitszelle. Die Lebensdauer der Elektronen wurde am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt zu  $\tau = -50$  fs bestimmt, was auf eine starke Ankopplung an das Metall hinweist. Dies gab den Ausschlag zu der Vermutung, dass der Shockley-Oberflächenzustand maßgeblich an der Bildung des Interface-Zustands beteiligt ist.

Diese Interpretation wird unterstützt durch die Tatsache, dass die effektive Masse des Interfacezustands fast genau der des Shockley-Zustands der sauberen Ag(111)-Oberfläche von  $m_{eff} = 0.397$  entspricht und zudem der Shockleyzustand bei der mit PTCDA bedeckten Probe nicht mehr zu sehen ist. Zudem wurde für größere Winkel vermutet, dass der Zustand eventuell mit dem LUMO+1 der Monolage hybridisiert ist, welcher bei etwa 1.3 eV liegt [8].

## 2.5 Das Ag(111)/NTCDA Interface

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur Schichten  $\leq 1$  ML nominelle Bedeckung systematisch untersucht. Die Struktur der ML NTCDA auf Ag(111) ist gut untersucht [27, 28, 29, 30]. Bei der Adsorption von NTCDA auf der Ag(111)-Oberfläche wurde die Ausbildung von zwei verschiedenen Morphologien beobachtet, wobei die Art der Struktur von der Stärke der Bedeckung abhängt [27]. Bei kleinen Bedeckungen von bis zu 90% der Monolage bildet sich der sogenannte *relaxed monolayer (RML)* aus, der auch als  $\alpha$ -Struktur bezeichnet wird. Durch Adsorption weiterer Moleküle verändert sich die Struktur der Monolage und der *compressed monolayer (CML)* bildet sich aus. Die Struktur des CML wird  $\beta$ -Struktur genannt.



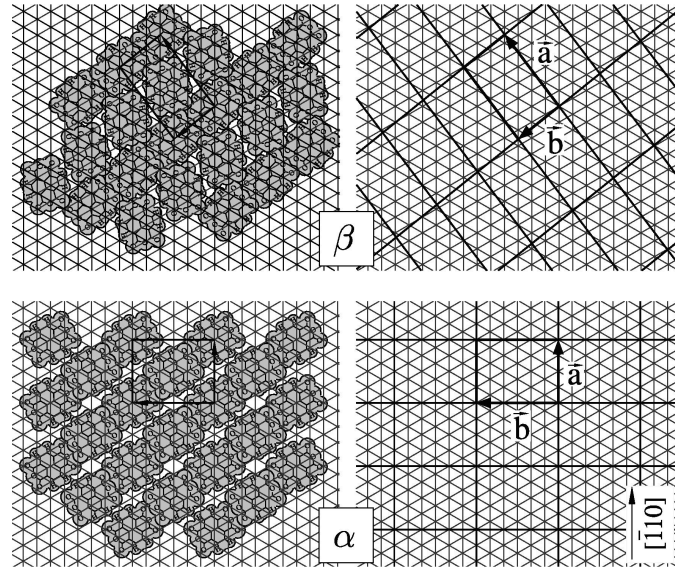


**Abb. 2.6:** **Oben:** STM-Aufnahmen der beiden ML Morphologien von NTCDA auf Ag(111) aus [27]. Die Bildgröße beträgt 11 nm x 11 nm. **Links:**  $\alpha$ -Phase (RML).  $U_{Probe} = -0.5$  V,  $I = -0.3$  nA. Die Moleküle sind in parallelen Reihen nebeneinander angeordnet. Die Monolage ist kommensurat mit dem Substrat. **Rechts:**  $\beta$ -Phase (CML).  $U_{Probe} = 1$  V,  $I = 0.5$  nA. Auch hier sind die Moleküle in Reihen angeordnet, wobei jeweils zwei benachbarte Reihen um  $70^\circ$  zueinander verkippt sind. Der CML ist inkommensurat mit dem Substrat. **Unten:** LEED-Aufnahmen der unterschiedlichen Morphologien aus [29]. **Links:** Relaxed Monolayer. Im Beugungsbild sind Gruppen aus jeweils 3 Spots zu erkennen. **Rechts:** Compressed Monolayer. Das Beugungsbild besteht aus Gruppen von Doppelspots.

Der Unterschied der Morphologien ist deutlich in den in Abbildung 2.6 gezeigten Rastertunnelmikroskop-Aufnahmen sowie in der Schemazeichnung in Abbildung 2.7 zu sehen. In beiden Strukturen sind die Moleküle in parallelen Reihen angeordnet. Bei der  $\alpha$ -Struktur ist die Ausrichtung der Moleküle in jeder dieser Reihen gleich. Dabei liegen die langen Molekülachsen zweier Atome aus benachbarten Reihen parallel zueinander. In der  $\beta$ -Struktur hingegen ist jede zweite Reihe um  $70^\circ$  verkippt. Zur Veranschaulichung der verschiedenen Schichtstrukturen ist in der linken Spalte von Abbildung 2.7

die Anordnung der Moleküle im Ortsraum schematisch illustriert. Die rechte Spalte zeigt die zugehörigen Einheitszellen auf dem Substratgitter.

Neben der bereits angesprochenen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase wurde in neueren SPA-LEED Studien die sogenannte  $\alpha_2$ -Phase entdeckt, die sich von der  $\alpha$ -Phase nur durch einen 4% kürzeren Einheitsvektor in eine Richtung unterscheidet. Sie ist daher etwas dichter gepackt als die  $\alpha$ -Phase und tritt bei Bedeckungen im Übergangsbereich zwischen RML und CML auf.



**Abb. 2.7:** Aus SPA-LEED-Aufnahmen abgeleitete Struktur der verschiedenen Phasen von NTCDA auf Ag(111) nach [30]. Die linke Spalte zeigt die Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche. In der rechten Spalte sind die zugehörigen Einheitszellen auf dem Substratgitter dargestellt.

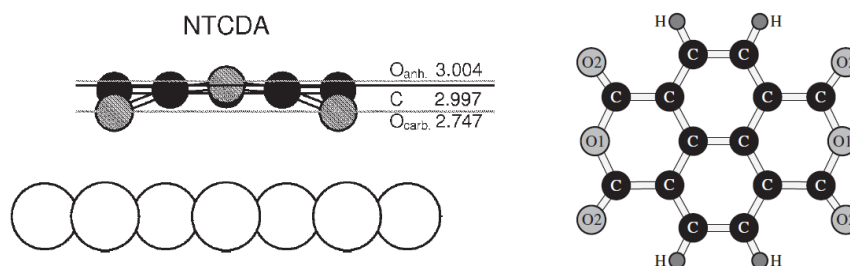
Um den Unterschied zwischen den Strukturen zu verstehen, eignet sich am besten eine Betrachtung der Anordnung der Moleküle in der Einheitszelle. In beiden Strukturen enthält die Einheitszelle jeweils zwei Moleküle. Die Einheitszelle der  $\alpha$ -Struktur ist rechteckig, die der  $\beta$ -Struktur hingegen weicht leicht davon ab. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die Einheitszellen der verschiedenen Strukturen. Aufgeführt sind die Matrizen der Superstrukturen, die Länge der Basisvektoren, der Winkel  $\gamma$  zwischen den Vektoren sowie die Fläche der Einheitszelle. Wie bereits erwähnt unterscheiden sich die  $\alpha$ - und die  $\alpha_2$ -Struktur lediglich durch die Länge eines Basisvektors. Dies hat allerdings auch zur Folge, dass die  $\alpha_2$ -Struktur im Gegensatz zur kommensuraten  $\alpha$ -Struktur nur uniaxial kommensurat ist. Dies spiegelt sich darin wider, dass die Superstrukturmatrix der  $\alpha_2$ -Struktur lediglich in einer Spalte nur ganze Zahlen enthält. Die  $\beta$ -Struktur hat im Vergleich zu den  $\alpha$ -

Struktur	$\alpha$	$\alpha_2$	$\beta$
Matrix	$\begin{pmatrix} 4.00 & 0.00 \\ 3.00 & 6.00 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 3.83 & 0.00 \\ 3.00 & 6.00 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 6.52 & 3.97 \\ 0.58 & 2.98 \end{pmatrix}$
$ \vec{a} $ (Å)	11.57	11.07	16.45
$ \vec{b} $ (Å)	15.04	15.04	9.57
$\gamma$ (°)	90	90	88.5
Fläche (Å <sup>2</sup> )	174	166.5	157.4

**Tab. 2.1:** Matrizen der drei verschiedenen Superstrukturen von NTCDA auf Ag(111) nach [30].  $\gamma$  bezeichnet den Winkel zwischen den Vektoren  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$  der Einheitszelle.

und  $\alpha_2$ -Strukturen eine deutlich langgezogene Einheitszelle, deren Vektoren einen Winkel von  $88.5^\circ$  einschließen. Die Fläche der Einheitszelle ist mit  $157.4 \text{ Å}^2$  die geringste aller Strukturen. Die SPA-LEED Aufnahmen von Kilian et al. zeigten ein Aufspalten bestimmter Beugungsspot. Dies zeigt, dass es sich bei der  $\beta$ -Struktur nicht um eine kommensurate Überstruktur handeln kann. Die Einträge der gefudenen Superstrukturmatrix sind alle nicht ganzzahlig, wobei die Einträge der rechten Spalte relativ nah an ganzen Zahlen liegen, sodass im Rahmen der Messgenauigkeit nicht ausgeschlossen werden kann, dass es sich bei der  $\beta$ -Struktur um eine uniaxial inkommensurate Überstruktur handelt.

Der Unterschied zwischen der kommensuraten  $\alpha$ - und der inkommensuraten  $\beta$ -Struktur zeigt sich auch in nicht-hochaufgelösten LEED-Bildern deutlich. Ein Vergleich von Aufnahmen des CML und RML ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Das Beugungsbild des CML besteht aus sechs regelmäßig angeordneten Gruppen aus zwei Punkten, wohingegen das Beugungsbild des RML aus sechs Gruppen mit jeweils drei Beugungsspot besteht. Die sechszählige Symmetrie ist eine Folge der sechs vorhanden symmetrieäquivalenten Domänen (3-zählige Rotationssymmetrie  $\times 2$  aufgrund der Spiegelsymmetrie) über die gemittelt wird. Mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (*near edge x-ray absorption fine structure, NEXAFS*) wurde gezeigt, dass die NTCDA-Moleküle flach auf dem Silber-Substrat liegen. Desweiteren weisen chemische Verschiebungen in den Spektren sowohl der NEXAFS- als auch von UPS-Untersuchungen [29] darauf hin, dass die NTCDA-Moleküle auf der Oberfläche chemisorbieren. Dabei wird der niedrigste unbesetzte Molekülzustand (*lowest unoccupied molecular state, LUMO*) durch die Wechselwirkung mit den Silber 4s Zuständen unter das Fermi-Niveau gezogen und teilweise besetzt. In den Photoemissionsspektren wird der Zustand bei der Fermi-Energie abgeschnitten, was den metallischen Charakter der Monolage zeigt. Die Chemisorption konnte auch durch NIXSW bestätigt werden, da der Abstand



**Abb. 2.8:** Vertikale Struktur des adsorbierten NTCDA-Moleküls im RML auf der Ag(111)-Oberfläche nach [28]. Der Abstand der Sauerstoff-Atome von der Silberoberfläche variiert je nach chemischer Konjugation. Die Anhydrid-Atome (O1) liegen nur sehr knapp oberhalb der Molekülebene, die Carboxyl-Atome (O2) sind deutlich abgesenkt.

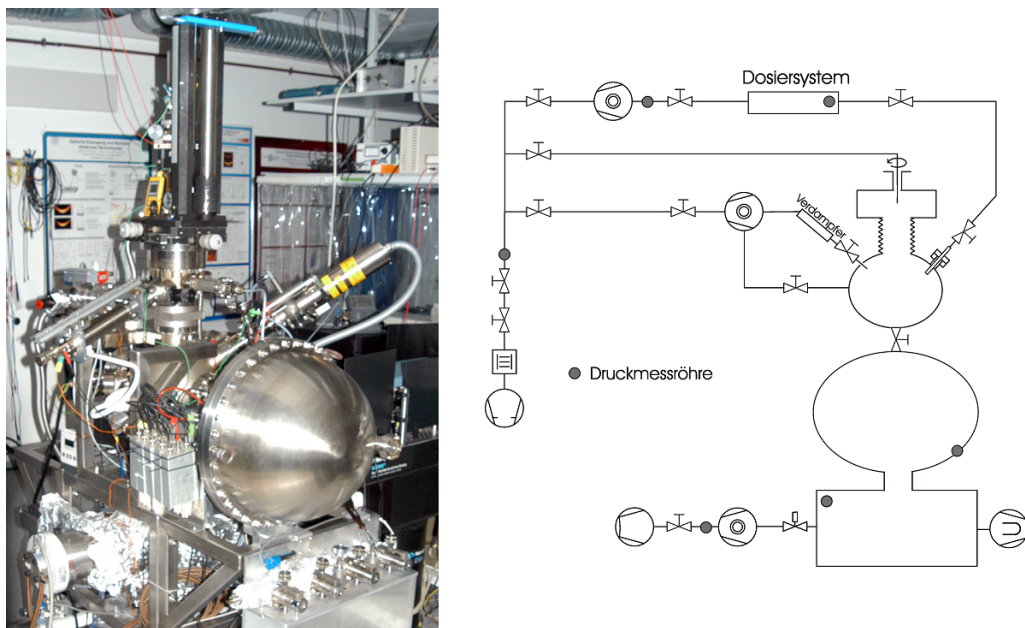
der einzelnen Atome des Moleküls von der Substratoberfläche kleiner ist als der aus den spezifischen Van-der-Waals-Radien errechnete. Abbildung 2.8 zeigt die Abstände der einzelnen Sauerstoff- und Kohlenstoffatome des adsorbierten NTCDA-Moleküls von der obersten Schicht der Silberatome. Der Naphthalen-Kern des Moleküls liegt  $2.997(16) \text{ \AA}$  oberhalb der Silberoberfläche. Die Anhydrid-Atome (O1) liegen mit einem Abstand von  $3.004(15) \text{ \AA}$  nur sehr knapp oberhalb dieser Ebene. Die Carboxyl-Atome (O2) sind jedoch gegenüber dem Kern deutlich abgesenkt. Mit einem Abstand von  $2.747(25) \text{ \AA}$  zum Substrat liegen sie  $0.25(3) \text{ \AA}$  außerhalb der Molekülebene [28]. Trotzdem ist die Bindung der NTCDA-Moleküle an die Silberoberfläche geringer als die der verwandten PTCDA-Moleküle, bei denen die Molekülebene mit einem Abstand von  $2.86 \text{ \AA}$  von der Substratoberfläche  $0.137 \text{ \AA}$  tiefer liegt. Die unterschiedlich starke Bindung zeigt sich ebenfalls darin, dass die unterste Monolage NTCDA bei Erhöhen der Temperatur intakt desorbiert während die PTCDA ML nicht als intakte Moleküle desorbiert werden kann.



## 3. Experimentelles

### 3.1 Die Zapes-II UHV-Kammer

Die Ultrahochvakuumkammer Zapes-II (**Z**eitaufgelöste **P**hotoemissions-spektroskopie-**II**) wurde im Rahmen der Doktorarbeit von K. Schubert konzipiert und gebaut [10]. Sie setzt sich aus drei Teilen zusammen: Einer Pumpenkammer, einer Messkammer und einer Präparationskammer. Zur Gasdosierung steht weiterhin ein Dosiersystem zur Verfügung, welches separat von der Kammer durch eine Turbopumpe (TMU071YP, Pfeiffer) gepumpt wird. Einen vollständigen Überblick über die Kammer sowie das Pumpensystem geben das in Abbildung 3.1 gezeigte Foto sowie der Pumpenplan.



**Abb. 3.1:** **Links:** Foto der Kammer mit Präparationskammer und Manipulator des Organik-Experiments. Im Vordergrund ist der Halbkugelanalysator zu sehen, darüber die für die XPS-Untersuchungen verwendete Röntgenröhre. **Rechts:** Pumpenplan der Zapes-II Ultrahochvakuumkammer inklusive Dosiersystem und Vorvakuum. Außerdem gezeigt ist die Lage der vorhandenen Druckmessröhren.

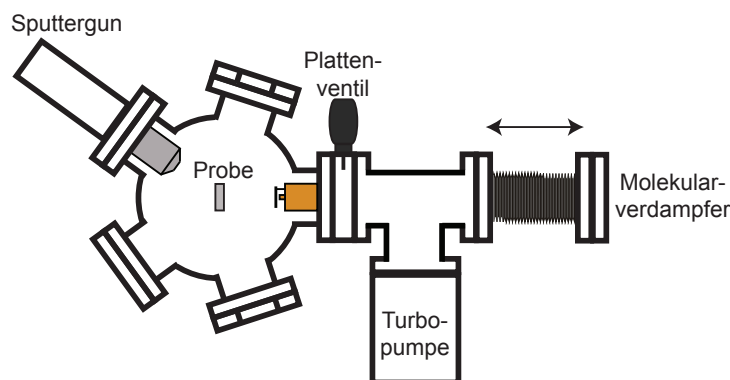
### 3.1.1 Pumpenkammer

Den untersten Teil der Kammer bildet die aus Edelstahl gefertigte Pumpenkammer. Mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TMU520) und einer in der Arbeitsgruppe selbst hergestellten Titansublimationspumpe kann ein Basisdruck im Bereich von  $2 \cdot 10^{-11}$  mbar erreicht werden.

### 3.1.2 Messkammer

Das Zentrum der UHV-Kammer bildet die kugelförmige Messkammer, die vollständig aus  $\mu$ -Metall besteht. Eine solche Abschirmung ist notwendig, da selbst kleinste Magnetfelder die Trajektorien der niederenergetischen Elektronen im Inneren der Kammer beeinflussen und somit die Messungen empfindlich stören würden. Zur Detektion der Elektronen ist ein Halbkugelanalysator (HSA150, VSW) an der Kammer angebracht. Zur Untersuchung der Probe stehen desweiteren eine Röntgenröhre (XR50, Specs) für XPS und eine LEED/Auger-Optik (Spectraleed, Omicron) zur Verfügung. Zur Einkopplung des Lasers können mehrere Fenster in unterschiedlichen Winkeln zur Probe verwendet werden.

### 3.1.3 Präparationskammer

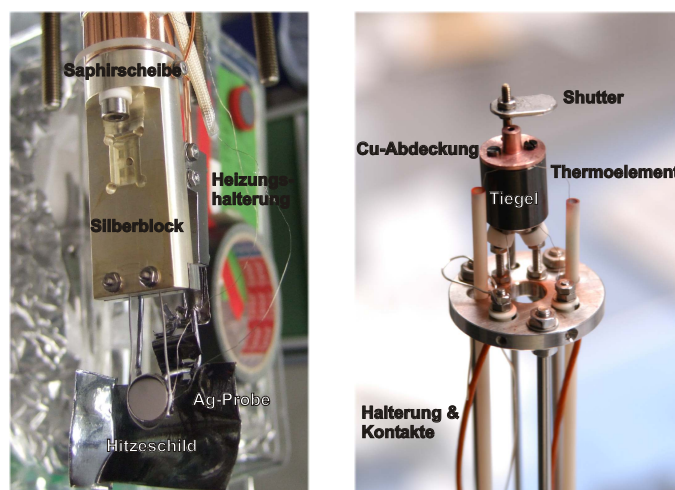


**Abb. 3.2:** Schaubild der Präparationskammer. Eine Sputtergun ist direkt mit der Kammer verbunden. Der verschiebbar gelagerte Molekularverdampfer wird von einer separaten Turbopumpe gepumpt und kann durch ein Plattenventil von der Kammer getrennt werden.

Die Präparationskammer befindet sich oberhalb der Messkammer und ist von dieser mittels eines Plattenventils abtrennbar. Der Aufbau der Kammer ist in Abbildung 3.2 dargestellt. An ihr sind sowohl eine Sputtergun

(IQE 11/35, Specs) als auch ein selbstgebauter Molekularverdampfer angebracht. Über ein Sichtfenster kann die Position und Ausrichtung der Probe kontrolliert werden. Desweiteren wurde zu Beginn dieser Arbeit ein NaCl-Verdampfer an die Präparationskammer angebaut, der aber im Rahmen der Arbeit nicht zum Einsatz gekommen ist. Der NTCDA-Verdampfer ist über ein weiteres Plattenventil von der Kammer abtrennbar und kann separat von einer Turbomolekularpumpe (TMU071, Pfeiffer) gepumpt werden. Dies ermöglicht es, den Verdampfer abzubauen und neu zu befüllen, ohne die gesamte Kammer belüften zu müssen.

### 3.1.4 Verdampfer



**Abb. 3.3: Links:** Manipulatorkopf mit Probenhalterung für die Ag(111)-Probe. **Rechts:** Aufbau des Molekularverdampfers. Eine genaue Beschreibung findet sich im Text.

Der Verdampfer wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Umbach an der Universität Würzburg konzipiert und ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Das Herzstück bildet eine Knudsen-Zelle, in der sich ein kleines Reagenzglas mit dem NTCDA-Pulver befindet. Geheizt wird der Tiegel über zwei innerhalb des Tiegels gewickelte Filamente, die die Knudsenzelle gleichmäßig erhitzen. Dies gewährleistet eine gradientenfreie Temperaturverteilung innerhalb der Zelle und somit konstant bleibende Verdampfungsraten. Nach oben hin ist der Tiegel mit einer Kupferplatte verschlossen, in der sich eine kleine Bohrung mit einem Durchmesser von etwa 1.5 mm befindet. Unmittelbar vor dieser



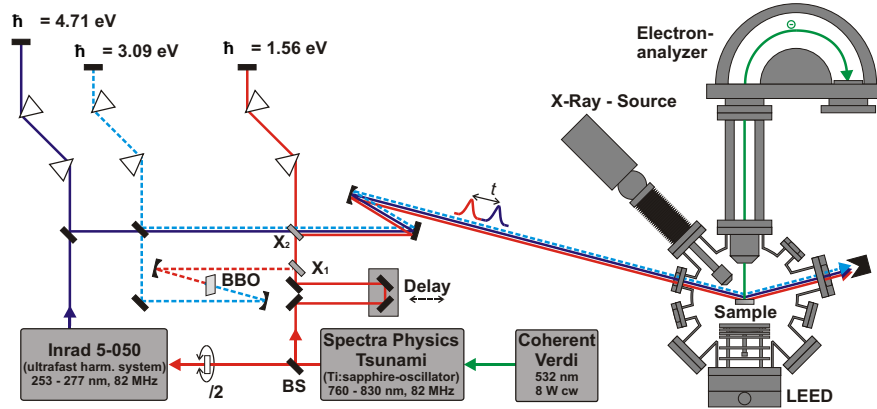
Öffnung befindet sich ein Shutter, der über eine Drehdurchführung von außen bewegt werden kann. Hierdurch wird gewährleistet, dass der Verdampfer zuerst auf die gewünschte Temperatur eingestellt werden kann, bevor der Molekularstrahl freigegeben und die Probe bedampft wird. Die Verdampfer-temperatur wird über ein Typ-K Thermoelement ausgelesen, das in einem kleinen Hohlraum zwischen Tiegel und Kupferdeckel eingeklemmt ist. Der Verdampfer ist so konstruiert, dass er als ganzes vor und zurück gefahren werden kann.

### 3.1.5 Manipulator und Probenhalterung

An der Kammer befindet sich ein Manipulator der Firma VG, der über einen z-Verschub von 40 cm verfügt, sodass sichergestellt ist, dass die Probe zwischen Präparations- und Messkammer verfahren werden kann. Im Inneren des Kryostaten befindet sich eine Kapillare, über die das Kühlen der Probe mit flüssigem Stickstoff ermöglicht wird. Abbildung 3.3 zeigt den verwendeten Manipulatorkopf sowie die Probenhalterung, die im Rahmen der Doktorarbeit von C. H. Schwalb konstruiert wurden [26]. Die Halterung besteht aus einem massiven Feinsilberblock, der über eine dünne Saphirscheibe mit dem Kryostaten verbunden ist. Dies ermöglicht eine gute thermische Ankopplung an den Manipulator bei gleichzeitiger elektrischer Isolation. Die Silber-Probe wurde im Fachbereich Physik der Julius-Maximilians-Universität in Würzburg hergestellt und poliert. Ihre Dicke beträgt ca. 2 mm und der Durchmesser etwa 13 mm. Die Probe ist mittels eines U-förmigen Wolframdrahts an der Halterung befestigt. Zwischen Wolframdraht und Probe ist ein Typ-K Thermoelement geklemmt, mit dessen Hilfe die Probentemperatur ausgelesen werden kann. Geheizt wird die Probe über ein Wolframfilament, welches sich hinter dieser befindet. Ein das Filament umgebender Hitzeschild sorgt dafür, dass möglichst die gesamte Heizleistung auf die Probe konzentriert wird.

### 3.1.6 Lasersystem

Das Lasersystem der ZAPES-II (Abbildung 3.4) besteht aus einem diodengepumpten Nd:YVO<sub>4</sub>-Festkörperlaser (VERDI-V10, Coherent), der mit einer Leistung von 7.5 W einen Titan:Saphir-Oszillator (Tsunami, Spectra Physics) pumpt. Dieser weist eine cw-Leistung von etwa  $P = 1.2$  W auf und kann im Pulsmodus bei einer Repetitionsrate von 82 MHz Lichtpulse mit einer Energie von ca. 15 nJ erzeugen. Die Zentralwellenlänge des emittierten Lichts kann mit dem verwendeten Spiegelsatz im Bereich von etwa  $\lambda = 760$  nm bis  $\lambda = 830$  nm geregelt werden. Das Laserlicht wird an einem Strahlteiler im Verhältnis 1:1 aufgespalten. Ein Anteil wird in einen Frequenzverdreif-



**Abb. 3.4:** Lasersystem der Zapes-II Kammer nach [11]. Das infrarote Licht des Lasers wird frequenzverdoppelt und frequenzverdreifacht. Die verschiedenen Strahlen können vor dem Einkoppeln in die Kammer kolinear überlagert werden, wobei der zeitliche Versatz zwischen den Laserpulsen durch ein Katzenauge auf einem  $\mu\text{m}$ -Verschub erreicht wird. Die Dispersion aller Strahlen wird durch Prismenkompensatoren ausgeglichen.

cher (Tripler, Inrad Model 5-050, Ultrafast Harmonic System) eingekoppelt, wo durch nichtlineare optische Effekte in zwei Schritten UV-Licht erzeugt wird. Da das Licht für die Frequenzverdreifachung eine bestimmte Polarisationsrichtung aufweisen muss, kann die Leistung des entstehenden UV-Lichts mittels einer  $\lambda/2$ -Platte vor dem Eintritt in den Tripler eingestellt werden. Die Energien wurden für die Experimente zu  $\hbar\omega_{IR} = 1.56 \text{ eV}$  für den IR- und daraus resultierend  $\hbar\omega_{UV} = 4.70 \text{ eV}$  für den UV-Laser gewählt. Beide Strahlen durchlaufen auf dem Lasertisch Prismenkompressoren, um die auf dem Weg zur Probe durch die optischen Elemente und Fenster auftretende Dispersion auszugleichen. Unmittelbar vor der Kammer werden die beiden Laserstrahlen kolinear überlagert und mittels eines Einkoppelspiegels der Brennweite 50 cm auf die Probe fokussiert. Der Einfallswinkel relativ zur Oberflächennormalen der Probe beträgt  $75^\circ$ .

Der zeitliche Versatz der Laserpulse zueinander kann über einen Tripelspiegel auf einem  $\mu\text{m}$ -Tisch eingestellt werden, indem die Wegstrecke des Infrarot-Laserstrahls und somit die Laufzeit der Infrarot-Pulse verändert wird.

Die Pulslänge des Infrarotlasers wurde per second-order-Autokorrelation zu  $\tau_{IR} = 46 \text{ fs}$  bestimmt. Die Länge der UV-Pulse konnte anschließend per Kreuzkorrelation mit den Infrarot-Pulsen auf dem  $n=1$  Bildpotentialzustand der sauberen Ag(111)-Oberfläche ermittelt werden und betrug  $\tau_{UV} = 70 \text{ fs}$ .

## 3.2 Probenpräparation

### 3.2.1 Präparation der Ag(111)-Oberfläche

Nach dem Umbau des Manipulators auf die Zapes-II-Kammer und dem anschließenden Ausheizen der Kammer wurde die Probe mittels mehrerer Sputter- und Heizzyklen gereinigt, bis die Reinheit der Oberfläche durch XPS, LEED und 2PPE bestätigt werden konnte. Jeder Zyklus bestand aus dem Aufheizen der Probe auf 500 °C für 5 Minuten. Anschließend wurde sie mit einer Abkühlrate von 1 °C/s auf 100 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde die Probe dann für 20 Minuten mit Argon-Ionen gesputtert. Die kinetische Energie der Ionen betrug 700 eV, der entstehende Stromfluss wurde auf 3  $\mu$ A geregelt. In der Regel erfolgte der Beschuss senkrecht zur Oberfläche, wobei allerdings in größeren Abständen die Probe vereinzelt um  $\pm 20^\circ$  verdreht wurde, um Grabenbildung auf der Oberfläche zu vermeiden. Nach Abschluss des Ionenbeschusses wurde die Probe erneut für 5 Minuten auf 500 °C erhitzt, um ein Ausheilen der Oberfläche zu ermöglichen. Im täglichen Messbetrieb wurde die Probe mittels eines solchen Zyklus gereinigt und anschließend die Sauberkeit durch XPS-Spektren der Ag3d, C1s und O1s Linien überprüft.

### 3.2.2 Präparation der NTCDA-Schichten

Die gereinigte Probe wurde vor dem Bedampfen auf 0 °C abgekühlt. Der Verdampfer wurde auf eine Temperatur von 195 °C gebracht, mit der Kammer verbunden und in die Präparationskammer hineingefahren. Anschließend wurde für 15-20 Minuten NTCDA auf die Probe aufgedampft, was zu Bedeckungen von etwa 5-7 Monolagen auf der Probe führte. Da im Rahmen dieser Arbeit jedoch nur Schichten aus einer Monolage untersucht werden sollte, wurde die Probe anschließend für 10-15 Minuten bei 110 °C getempert. So wurde erreicht, dass die höheren Schichten desorbieren und lediglich die unterste Monolage auf der Probe verbleibt. Dies wurde in TDS-Experimenten der Arbeitsgruppe Umbach an der Universität Würzburg gezeigt [27]. Die so präparierte Monolage weist zudem immer die Struktur des RML auf. Die Stabilität der ML wurde durch ein Erhöhen der Temperatur auf 120° überprüft. In der anschließenden Messung konnte kein Unterschied in den 2PPE-Spektren festgestellt werden, was ebenfalls zeigt, dass es sich bei der präparierten Schicht um den RML handelt.

Im Gegensatz dazu desorbiert der CML bei deutlich niedrigeren Temperaturen, sodass es nicht möglich ist, aus einer höheren Bedeckung durch Desorption den CML zu präparieren. Stattdessen muss durch punktgenaues Aufdamp-

fen genau eine Bedeckung von 1 ML erreicht werden. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht. In anschließenden LEED-Aufnahmen zeigte sich das Beugungsbild des CML. Allerdings wandelte sich das Bild nach kurzer Zeit in das des RML um, was auf eine rasche Desorption der Moleküle hinweist, sodass keine 2PPE-Messungen am CML durchgeführt werden konnten.

### 3.2.3 XPS

Bei der Röntgenphotoemission wurde eine Aluminium-Anode verwendet. Die genutzte Strahlung war die der  $K_{\alpha}$ -Linie mit einer Energie von  $\hbar\omega = 1486$  eV. Im Übersichtsspektrum der sauberen Silberprobe (Abbildung 3.5, links) sind bei niedrigen Energien die charakteristischen MNN Auger-Linien des Silbers zu sehen, deren Energie nicht von der verwendeten Röntgenenergie abhängt. Im weiteren Spektrum sind diverse Linien zu erkennen, die den einzelnen elektronischen Zuständen innerhalb der Silberatome entsprechen. Deutlich zu erkennen ist die 3d-Doppellinie, die später zur Bestimmung der Schichtdicke genutzt werden kann.

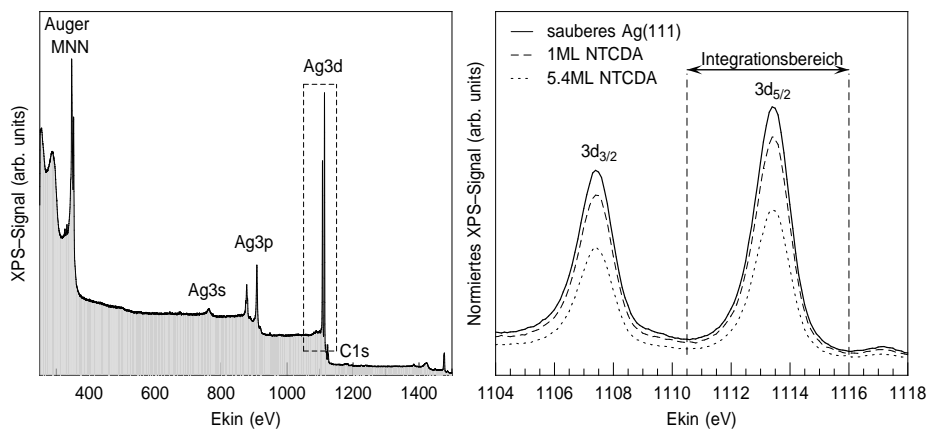
### 3.2.4 Bestimmung der Schichtdicke

Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde XPS verwendet. Dabei wurde jeweils vor und nach dem Aufdampfen ein Spektrum der Silber 3d-Doppellinie aufgenommen. Um die Vergleichbarkeit dieser beiden Messungen zu gewährleisten, wurden die Spektren auf ihren jeweiligen Untergrund normiert. Die Intensität der  $3d_{5/2}$ -Linie wurde durch Abziehen eines linearen Untergrunds und anschließende Integration bestimmt. Abbildung 3.5 zeigt auf der rechten Seite einen Vergleich der normierten Spektren der sauberen Probe und zweier unterschiedlicher NTCDA-Bedeckungen. Für die Auswertung wurde angenommen, dass das Signal der Linie mit zunehmender Schichtdicke exponentiell abnimmt, da die aus dem Silber austretenden Elektronen an der NTCDA-Schicht gestreut werden. Bei einer Schichtdicke  $d$  sollte für die Intensität  $I$  der  $3d_{5/2}$ -Linie also der Zusammenhang

$$I(d) = I_0 \cdot e^{-\frac{d}{\lambda}} \quad (3.1)$$

gelten. Hierbei ist  $I_0$  die Intensität der  $3d_{5/2}$ -Linie an der sauberen Oberfläche und  $\lambda = 3.5$  nm die mittlere freie Weglänge von Elektronen der Energie 1113 eV in organischen Materialien [31]. Demnach ergibt sich die Schichtdicke zu

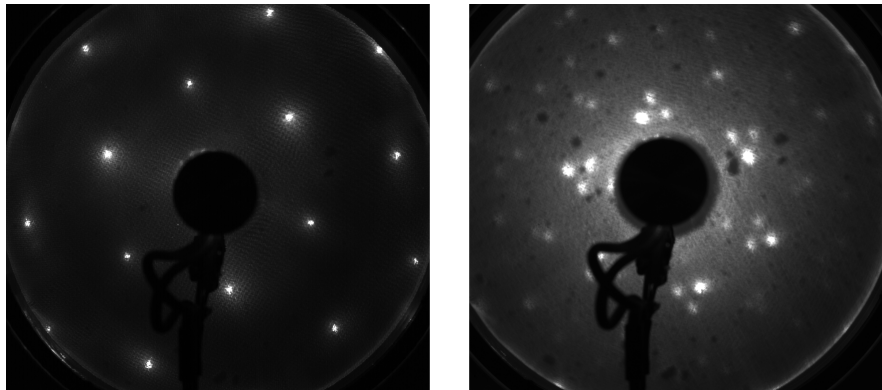
$$d = -\ln\left(\frac{I(d)}{I_0}\right) \cdot \lambda \quad (3.2)$$



**Abb. 3.5:** Berechnung der Schichtdicke durch Vergleich der XPS-Spektren. **Links:** Übersichtsspektrum der sauberen Ag(111)-Oberfläche. Die Benennung der Peaks erfolgte nach [32] **Rechts:** Spektren der 3d-Doppellinie für die saubere Probe sowie zwei unterschiedlich starke NTCDA-Bedeckungen. Die Intensität der Linien nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab. Zur Berechnung der Schichtdicke wurde jeweils die Intensität der 3d<sub>5/2</sub>-Linie integriert.

### 3.2.5 Analyse der Schichtstruktur

Die Struktur der getemperten Monolage wurde anhand von LEED-Aufnahmen ermittelt. Abbildung 3.6 zeigt einen Vergleich der sauberen Oberfläche (links) und der mit einer ML bedeckten Probe (rechts). Das linke Bild zeigt deutlich die sechszählige Symmetrie der Oberfläche. Drei der Beugungssspots sind etwas deutlicher, was auf eine leicht unterschiedliche Höhe der Atome auf der sauberen Oberfläche zurückzuführen ist. In der rechten Aufnahme sind sechs regelmäßig angeordnete Gruppen aus jeweils drei Beugungssspots zu sehen. Die Untersuchungen wurden jeweils am Ende des Messtages durchgeführt, da der Beschuss der Probe mit Elektronen die aufgedampfte Monolage NTCDA relativ schnell zerstört, was sich während der Aufzeichnungen der LEED-Bilder durch ein langsames Ausschmieren und Verblassen der Beugungssspots bemerkbar macht. Durch den Vergleich der Bilder mit den Referenzaufnahmen aus Abbildung 2.6 konnte für alle 2PPE-Messungen die Schichtstruktur dem RML zugeordnet werden, wie es aufgrund der verwendeten Präparationsmethode zu erwarten war.



**Abb. 3.6:** LEED-Aufnahmen zur Analyse der Schichtstruktur. **Links:** Bild der sauberen Silberprobe. Die Energie der Elektronen betrug 143 eV. **Rechts:** Bild der Probe mit einer Bedeckung von 1 ML NTCDA, aufgenommen bei einer Elektronenenergie von ca. 17 eV. Der Vergleich mit Abbildung 2.6 zeigt, dass es sich bei der präparierten Schicht um den RML handelt.



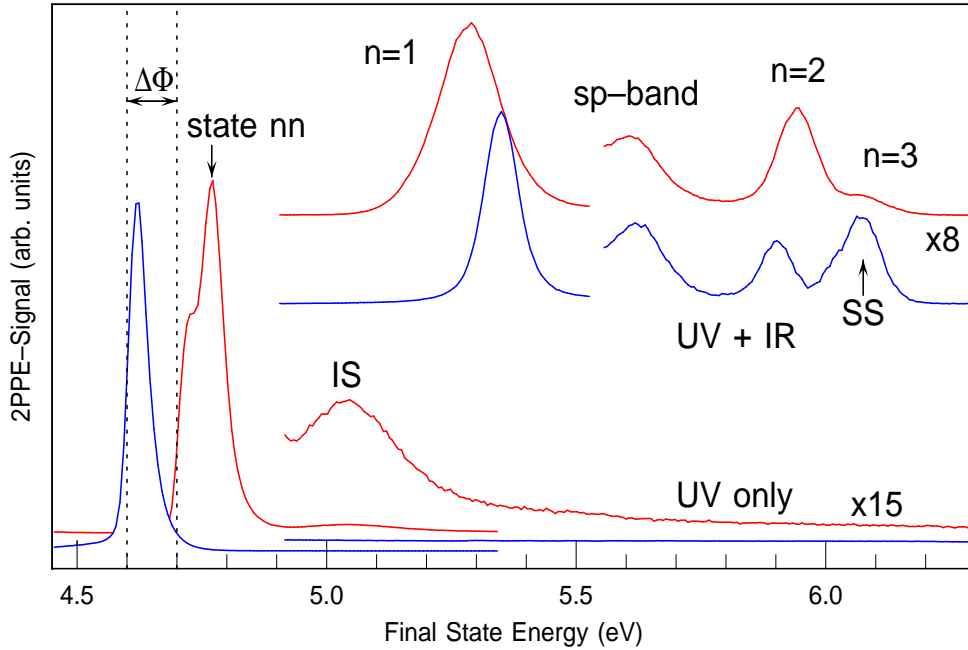
## 4. 2PPE an Ag(111)/NTCDA

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die NTCDA/Ag(111)-Grenzfläche mittels 2PPE untersucht. Die hier gezeigten Untersuchungen beschränken sich auf den RML, da er im Gegensatz zu dem CML reproduzierbar präpariert werden kann und über die Dauer der Messungen stabil bleibt. Im ersten Abschnitt werden die Veränderungen der Ag(111)-Oberfläche durch die Adsorption des RML NTCDA vorgestellt und die Signale in den 2PPE-Spektren charakterisiert. Anschließend wird die Bandstruktur parallel zur Oberfläche gezeigt, indem die Dispersion der ersten beiden Bildpotentialzustände sowie des Interface-Zustands gemessen wird. Weiterhin wurde durch zeitaufgelöste Messungen die Elektrondynamik dieser Zustände untersucht. Der letzte Abschnitt widmet sich dann einem noch nicht weiter zugeordneten Zustand an der Vakuumkante, der im Rahmen der Messungen erstmals beobachtet wurde. Da die Interpretation des Zustands noch offen ist, sollen an dieser Stelle nur die Ergebnisse erster Messungen vorgestellt werden.

### 4.1 Vergleich der sauberen und NTCDA-bedeckten Oberfläche

Die aufgenommenen Spektren der Oberfläche unterscheiden sich je nach Art der verwendeten Laserwellenlänge, da die Energie der absorbierten Photonen wichtig für die Energie der spektroskopierten Elektronen ist. In dieser Arbeit wurden sowohl Messungen durchgeführt, bei denen nur UV-Photonen zum Einsatz kamen, als auch Messungen mit einer Kombination aus UV- und Infrarotlaserstrahl. Einen Vergleich der Spektren der sauberen und der mit dem RML bedeckten Ag(111)-Oberfläche zeigt Abbildung 4.1. Gezeigt ist jeweils ein Spektrum, das unter Einsatz beider Photonenenergien aufgenommen wurde, sowie ein Spektrum, bei dem nur UV-Photonen verwendet wurden. In den UV-Spektren ist vor allem die Vakuumkante zu sehen, die bei der sauberen Probe bei  $E_{Vac} = 4.6 \text{ eV}$  liegt und nach der Adsorption zu einer Energie von  $E_{Vac} = 4.7 \text{ eV}$  verschiebt. Der Unterschied von  $\Delta\Phi = 100 \text{ meV}$  entspricht der Änderung der Austrittsarbeit. Bei der mit NTCDA bedeckten Probe liegt die Vakuumkante auf der Flanke eines Zustands, der im Rahmen





**Abb. 4.1:** Vergleich der 2PPE-Spektren der sauberen (blau) und mit dem RML NTCDA bedeckten Ag(111)-Probe (rot). Die sichtbaren Zustände sind beschriftet, ihre Eigenschaften werden im Text erläutert.

dieser Arbeit erstmals entdeckt und untersucht wurde. Da die Interpretation des Zustands noch offen ist, trägt er die Bezeichnung nn. Im Spektrum der sauberen Probe ist im gezeigten Energiebereich kein Zustand zu erkennen, während bei der bedeckten Probe bei einer Energie von  $E_{FS}^{IS} = 5.05$  eV ein Interface-Zustand zu sehen ist. Dieser liegt somit 0.35 eV oberhalb des Fermi-Niveaus. Dieses Verhalten ist analog zum PTCDA/Ag(111)-System, wo durch die Adsorption der ML ein IS 0.6 eV über dem Fermi-Niveau entsteht. Der Interface-Zustand liegt relativ knapp oberhalb des Fermi-Niveaus und kann daher sowohl mit UV- als auch mit infrarotem Licht gepumpt werden. Da der Abstand zur Vakuumenergie aber größer ist als die Energie der infraroten Photonen, kann er lediglich mit UV-Photonen ausgelesen werden. Seine Final State Energy ist deshalb bei der Verwendung von beiden Lasern die gleiche. Im Spektrum ist der IS allerdings nicht mehr zu sehen, da er von dem wesentlich größeren Signal des n=1 Bildpotentialzustands überlagert wird. Daher wird zur Untersuchung des IS nur der UV-Laser verwendet. Im UV+IR Spektrum sind zusätzlich der sp-Bandübergang sowie der zweite und dritte Bildpotentialzustand zu erkennen. Die Bildpotentialzustände sind bezüglich der Vakuumenergie gebunden. Für ihre Bindungsenergie gilt

nach (2.6)  $E_B \leq 850 \text{ meV}$ . Sie können nur mit dem UV-Laser angeregt werden. Ausgelesen werden können die Zustände prinzipiell mit beiden Lasern. Da später für die Durchführung zeitaufgelöster Messungen ein Prozess notwendig ist, in dem 2 Photonen unterschiedlicher Energie absorbiert werden, wurden bei allen Messungen an Bildpotentialzuständen nur diejenigen Elektronen betrachtet, die durch den IR-Laser aus der Probe ausgelöst wurden. Die Bindungsenergie der Bildpotentialzustände relativ zur Vakuumenergie kann unter Berücksichtigung der Austrittsarbeit  $\Phi$  und der Photonenenergie  $\hbar\omega_{IR}$  berechnet werden. Hierbei gilt:

$$E_B = \Phi - E_{FS} + \hbar\omega_{IR} \quad (4.1)$$

Der  $n=1$  Bildpotentialzustand liegt bei der sauberen Probe bei einer Energie von  $E_{FS}^{n=1} = 5.35 \text{ eV}$ , was einer Bindungsenergie von  $E_B^{n=1} = 0.77 \text{ eV}$  relativ zum Vakuumniveau entspricht. Bei der bedeckten Probe liegt der Zustand mit einer Bindungsenergie von  $E_B^{n=1} = 0.96 \text{ eV}$  energetisch tiefer. Die Änderung der Austrittsarbeit wurde bei der Berechnung der Bindungsenergien berücksichtigt. Der  $n=2$  Bildpotentialzustand, der bei der sauberen Probe bei  $E_{FS}^{n=2} = 5.91 \text{ eV}$  liegt, hat eine Bindungsenergie von  $E_B^{n=2} = 0.21 \text{ eV}$ . Auch diese ändert sich durch die Adsorption der NTCDA-Moleküle. Mit einer Bindungsenergie von  $E_B^{n=2} = 0.3 \text{ eV}$  ist er stärker gebunden als an der sauberen Oberfläche. Dass der Zustand im gezeigten Spektrum für die bedeckte Oberfläche bei höheren Energien liegt, ist auf die Änderung der Austrittsarbeit zurückzuführen. Während die Bindungsenergien des  $n=1$  Bildpotentialzustands und des IS bei allen Schichtpräparationen die gleichen waren, zeigte der  $n=2$  präparationsabhängig leichte Schwankungen der Bindungsenergie von etwa  $\pm 30 \text{ meV}$ . Die Bindungsenergie des dritten Bildpotentialzustand erhöht sich durch die Adsorption der Moleküle ebenso, wobei der absolute Wert schwer anzugeben ist. Die für die Bindungsenergie der Bildpotentialzustände bestimmten Werte an der sauberen Ag(111)-Oberfläche zeigen eine gute Übereinstimmung mit [11].

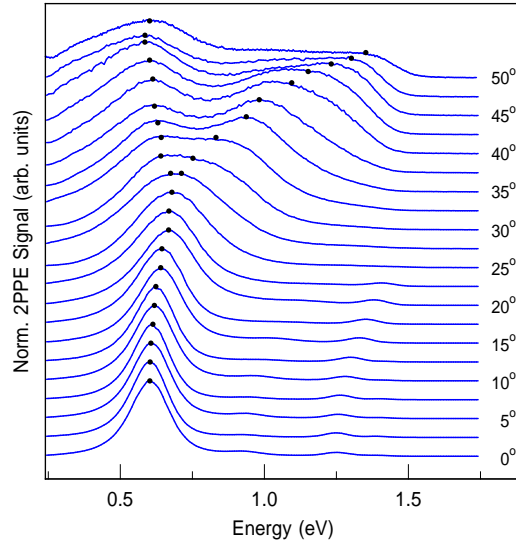
Ein weiterer deutlicher Unterschied zwischen den beiden Spektren ist die Tatsache, dass der bei der sauberen Probe deutlich zu erkennende Shockley-Oberflächenzustand nach der Adsorption des RML nicht mehr im Spektrum zu sehen ist. Auch dies wurde analog an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche beobachtet.

## 4.2 Winkelaufgelöste Messungen

Um die Dispersion der Zustände messen zu können, müssen die aus der Probe austretenden Elektronen winkelaufgelöst spektroskopiert werden. Mit-

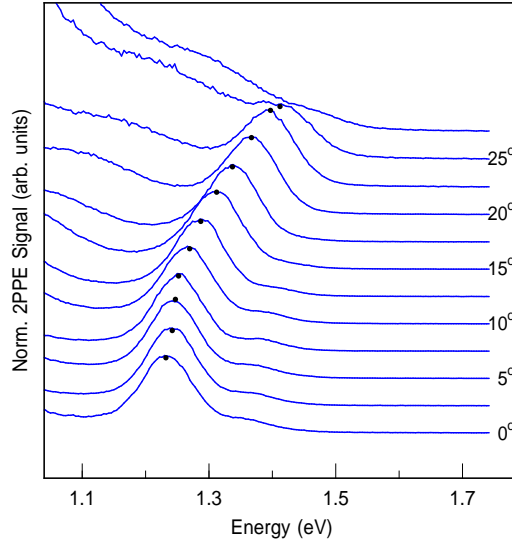
tels des Halbkugelanalyators der Zapes-II Messapparatur werden immer nur Elektronen detektiert, die in einen bestimmten Raumwinkelbereich emittiert werden. Das Auflösungsvermögen beträgt dabei  $1.4^\circ$  [10]. Für die winkelaufgelösten Messungen wurde die Probe vor dem Analysator in  $2.5^\circ$ -Schritten gedreht.

### 4.2.1 Bildpotentialzustände



**Abb. 4.2:** Dispersion des  $n=1$  Bildpotentialzustands. Ab einem Winkel von etwa  $30^\circ$  ist ein Aufspalten des Peaks zu beobachten. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde die Lage der Maxima mit schwarzen Punkten markiert.

Der  $n=1$  Bildpotentialzustand liegt am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt  $E_B^{n=1} = 0.96 \text{ eV}$  unterhalb der Vakuumenergie. Die mit dem Infrarotlaser ausgelösten Elektronen haben dementsprechend eine kinetische Energie von  $E_{kin} = 0.60 \text{ eV}$ . Die Ergebnisse der Dispersionsmessungen sind in Abbildung 4.2 gezeigt. Mit zunehmendem Winkel steigt die Energie der detektierten Elektronen kontinuierlich, bis bei einem Winkel von ca.  $30^\circ$  ein Aufspalten des Peaks zu erkennen ist. Dies entspricht einem Parallelimpuls von  $k_{||} = 0.23 \text{ \AA}^{-1}$ . Bei noch höheren Winkeln sind in den Spektren zwei deutlich voneinander getrennte Peaks sichtbar. Einer dieser Peaks zeigt eine deutliche Dispersion und die Energie der ausgelösten Elektronen steigt bis auf etwa  $E_{kin} = 1.35 \text{ eV}$  bei einem Winkel von  $50^\circ$ , was einem Parallelimpuls von  $k_{||} = 0.448 \text{ \AA}^{-1}$  entspricht. Die Bindungsenergie liegt bei  $E_B^{n=1} = 0.21 \text{ eV}$  relativ zum Vakuumniveau. Der niederenergetischere Anteil verschiebt für höhere Winkel wieder zu klei-

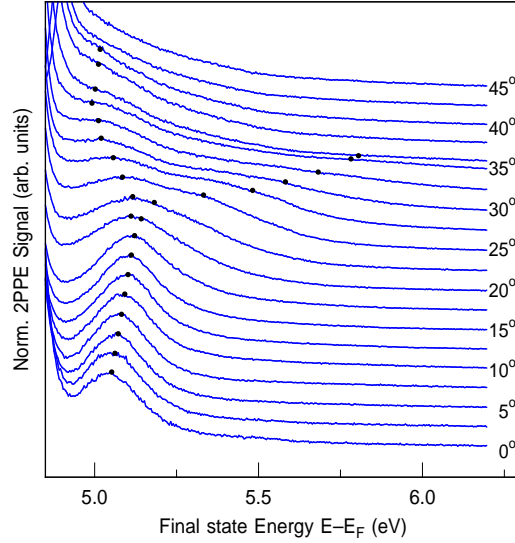


**Abb. 4.3:** Dispersion des  $n=2$  Bildpotentialzustands. Die einzelnen Maxima sind mit schwarzen Punkten markiert.

neren Energien und hat für einen Verkipfungswinkel von  $50^\circ$  eine Energie von  $E_{kin} = 0.56 \text{ eV}$ . Der korrespondierende Zustand ist demnach mit einer Bindungsenergie von  $E_B = 1.0 \text{ eV}$  sogar etwas stärker gebunden als am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Im Gegensatz zum  $n=1$  zeigt der  $n=2$  Bildpotentialzustand kein Aufspalten. Die Dispersion des Zustands ist in Abbildung 4.3 deutlich zu erkennen. Der  $n=2$  Bildpotentialzustand ist nur bis zu einem Verkipfungswinkel von  $25^\circ$  nachweisbar, was einem Parallelimpuls von  $k_{||} = 0.255 \text{ \AA}^{-1}$  entspricht. Am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt liegt er  $E_B^{n=2} = 0.33 \text{ eV}$  unterhalb der Vakuumenergie. Die detektierten Elektronen liegen also bei kinetischen Energien von  $E_{kin} = 1.23 \text{ eV}$ . Mit zunehmendem Verkipfungswinkel vergrößert sich die Energie der Elektronen bis auf einen Wert von  $E_{kin} = 1.39 \text{ eV}$  bei einem Winkel von  $25^\circ$ . Aus den Winkeln und der Energie konnte nach Gleichung (2.2) der Parallelimpuls  $k_{||}$  der Elektronen ermittelt werden. Durch Auftragen der kinetischen Energie in Abhängigkeit des Parallelimpulses konnte so nach Annahme einer parabelförmigen Dispersion die effektive Masse der Zustände bestimmt werden. Für den dispergierenden Anteil des  $n=1$  Bildpotentialzustands ergab sich eine effektive Masse von  $m_{eff}^{n=1} = 1.02$ , die geringer ist als auf der sauberen  $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche ( $m_{eff}^{n=1, Ag} = 1.23$ ). Dieser Wert stellt allerdings nur eine Abschätzung dar, da durch das Aufspalten des Peaks eine exakte Bestimmung der Energie des dispergierenden Anteils im Übergangsbereich schwierig ist. Die effektive Masse des zweiten Bildpotentialzustands konnte zu  $m_{eff}^{n=2} = 1.25$  bestimmt werden und ist somit größer als auf der sauberen

Oberfläche, auf der die effektive Masse bei  $m_{eff}^{n=2,Ag} = 1.07$  liegt.

### 4.2.2 Interface-Zustand



**Abb. 4.4:** Dispersion des Interfacezustands. Bei einem Winkel zwischen  $20^\circ$  und  $25^\circ$  spaltet der Zustand auf. Die schwarzen Punkte markieren die Lage der Peakmaxima.

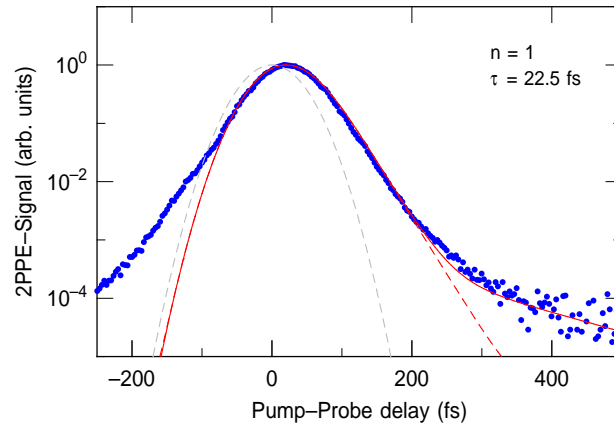
Da der IS nicht wie die Bildpotentialzustände relativ zum Vakuumniveau gebunden ist, ist es sinnvoll, seine Energie relativ zum Fermi-niveau als Final State Energy anzugeben. Wie in Abbildung 4.4 zu sehen ist, hat der IS am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt eine Final State Energy von 5.05 eV. Dies entspricht nach Abzug der Photonenenergie von  $\hbar\omega_{UV} = 4.70$  eV einer Final State Energy von  $E_{IS} = 0.35$  eV oberhalb des Fermi-niveaus. Ähnlich wie bei dem  $n=1$  Bildpotentialzustand zeigt sich bei einem Probenwinkel von  $20^\circ$  eine Verbreiterung des Peaks. Ab einem Probenwinkel von etwa  $25^\circ$  sind dann auch für den IS zwei Peaks im Spektrum zu sehen. Auch hier zeigt sich ein zu höheren Energien dispergierender Anteil sowie ein Anteil, dessen Energie mit zunehmendem Winkel immer tiefer liegt. Zur besseren Übersicht sind in der Abbildung die Maxima der beiden Anteile durch schwarze Punkte markiert. Leider verlieren beide Peaks bei großen Winkeln stark an Intensität und besonders der dispergierende Anteil verbreitert sich sehr stark, sodass eine Angabe des absoluten Wertes der Bindungsenergie nur mit großem Fehler möglich ist.

## 4.3 Zeitaufgelöste Messungen

Die Lebensdauer der elektronischen Zustände konnte bestimmt werden, indem der zeitliche Versatz zwischen Pump- und Probepuls systematisch verändert wurde. Hierbei wird ausgenutzt, dass die Anzahl der Elektronen im untersuchten Zustand nach der Anregung exponentiell abfällt. In einem semilogarithmischen Plot zeigt sich der Zerfall als lineare Abnahme des 2PPE-Signals, wobei die Steigung der Geraden umgekehrt proportional zur Lebensdauer des Zustands ist. Aus dem Verlauf der 2PPE-Signalstärke in Abhängigkeit des Versatzes kann mittels eines Ratengleichungsmodells die Lebensdauer der beteiligten Zustände gefittet werden (Vgl. [26]).

Die hier gezeigten Messungen wurden immer bei der aus den winkelaufgelösten Messungen bekannten Energie in der Nähe des  $\bar{\Gamma}$ -Punktes durchgeführt, für die das Signal des jeweiligen Zustands maximal war. Da bei manchen Energien Elektronen in verschiedene Zustände angeregt werden können, kann das zeitaufgelöste Signal eine Überlagerung der verschiedenen Zerfallsprozesse sein. In den Messdaten ist dies als ein Abknicken der Messkurve auf der Flanke des Peaks erkennbar. Um dies zu Berücksichtigen, wurde beim Fitten der Daten ein biexponentieller Zerfall angenommen.

### 4.3.1 Bildpotentialzustände

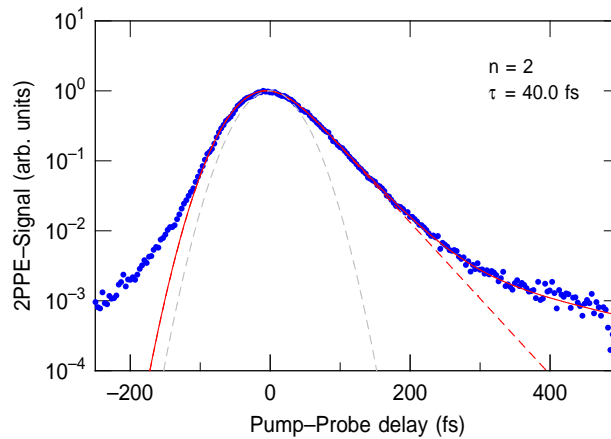


**Abb. 4.5:** Lebensdauer des  $n=1$  Bildpotentialzustands. Die Datenpunkte (blau) wurden mittels eines Ratengleichungsmodells gefittet (rote Kurve). Außerdem gezeigt ist die Kreuzkorrelation der Laserpulse (grau gestrichelt) sowie ein Fit der Daten, bei dem keine zweite Lebensdauer angenommen wurde (rot gestrichelt).

Da der  $n=1$  Bildpotentialzustand mit Abstand die größte Zählrate der untersuchten Zustände hat, wurde zuerst seine Lebensdauer gefittet und an-

schließend in den Fits zur Bestimmung der anderen Lebensdauern fest vorgegeben. Die Ergebnisse einer Messung bei um  $5^\circ$  verkippter Probe sind in Abbildung 4.5 gezeigt. Der rote Graph ist der gefittete Verlauf, grau gestrichelt ist die Kreuzkorrelation der Laserpulse dargestellt. Der gezeigte Fit lieferte eine Lebensdauer von  $\tau_{n=1} = 22.5$  fs, die Mittelung über verschiedene Lebensdaueremessungen führt zu einer Lebensdauer von  $\tau_{n=1} = 21 \pm 3$  fs. Die Lebensdauer unterscheidet sich damit kaum von der am PTCDA/Ag(111)-Interface bestimmten Lebensdauer, welche 20 fs beträgt. Deutlich zu erkennen ist ein Abknicken der Datenpunkte bei positivem delay. Die zweite Lebensdauer konnte mit dem verwendeten Fitalgorithmus nur grob abgeschätzt werden, ist aber mit über 100 fs deutlich länger als die des  $n=2$  Bildpotentialzustands.

Bei negativer Verzögerung ist ein weiteres Abknicken der Datenpunkte zu erkennen, was auf eine dritte Lebensdauer schließen lässt. Diese Lebensdauer ist dem Interface-Zustand zuzuordnen, da die beiden Signale überlagert sind. Diese Lebensdauer wurde im Rahmen des verwendeten Modells nicht berücksichtigt. Da diese dritte Lebensdauer aber negativ ist und damit bei positivem delay keinen Einfluss auf die Signalstärke hat, sollte der hierdurch entstehende Fehler vernachlässigbar sein. Der zum Vergleich rot gestrichelt eingezeichnete Fit der Daten, bei dem lediglich eine Lebensdauer von  $\tau_{n=1} = 22.5$  fs angenommen und keine weitere Lebensdauer berücksichtigt wurde, bestätigt dies.

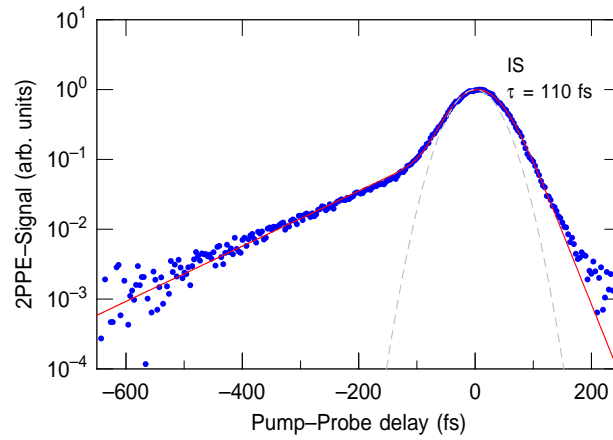


**Abb. 4.6:** Lebensdauer des  $n=2$  Bildpotentialzustands. Neben den Datenpunkten (blau) sind der Fit (rot), die Kreuzkorrelation (grau gestrichelt) sowie ein Fit der Daten ohne Berücksichtigung einer zweiten Lebensdauer (rot gestrichelt) eingezeichnet.

Die in Abbildung 4.6 gezeigte Messung der Lebensdauer des  $n=2$  Bildpotentialzustands wurde bei um  $2.5^\circ$  verkippter Probe ermittelt. Analog zu

dem  $n=1$  Bildpotentialzustand wurde die bei negativer Verzögerung sichtbare dritte Lebensdauer in der Modellrechnung nicht berücksichtigt. Ein Fit ohne Berücksichtigung der zweiten und dritten Lebensdauer ist gestrichelt eingezeichnet. Die Fits mehrerer Messungen ergaben eine Lebensdauer von  $\tau_{n=2} = 40 \pm 5$  fs. Auch dies entspricht nahezu der Lebensdauer von 38 fs an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche.

### 4.3.2 Interface-Zustand

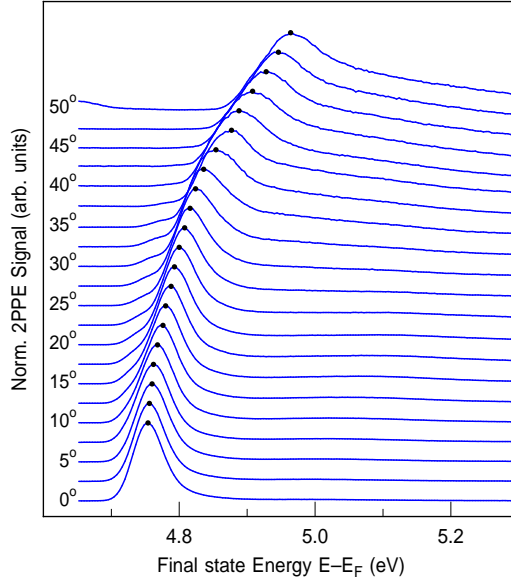


**Abb. 4.7:** Lebensdauer des Interfacezustands. Die Datenpunkte (blau) wurden mittels eines Ratengleichungsmodells gefittet (rote Kurve). Außerdem gezeigt ist die Kreuzkorrelation der Laserpulse (grau gestrichelt).

Im Gegensatz zu den Bildpotentialzuständen wird der Interface-Zustand mit UV-Photonen photoemittiert. Er besitzt deshalb eine Lebensdauer in negativer Verzögerungsrichtung. Eine bei um  $5^\circ$  verkippter Probe aufgenommene Messung ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Das Ratengleichungsmodell liefert unter Verwendung der zuvor bestimmten Lebensdauer von  $\tau_{n=1} = 21$  fs für den  $n=1$  Bildpotentialzustand eine Lebensdauer von  $\tau_{IS} = 120$  fs. Auch hier ist eine dritte Lebensdauer als Abknicken der Datenpunkte bei positivem delay zu erkennen, die unberücksichtigt blieb, für die Lebensdauerbestimmung des IS aber aufgrund des unterschiedlichen Vorzeichens unerheblich sein sollte und zudem deutlich schwächer ausgeprägt ist als die des  $n=1$  Bildpotentialzustands. Aus verschiedenen Messungen konnte für die Lebensdauer des IS ein Wert von  $\tau_{IS} = 122 \pm 15$  fs ermittelt werden. Diese Lebensdauer ist wesentlich größer als die Lebensdauer des Interface-Zustands von 50 fs beim System PTCDA/Ag(111).

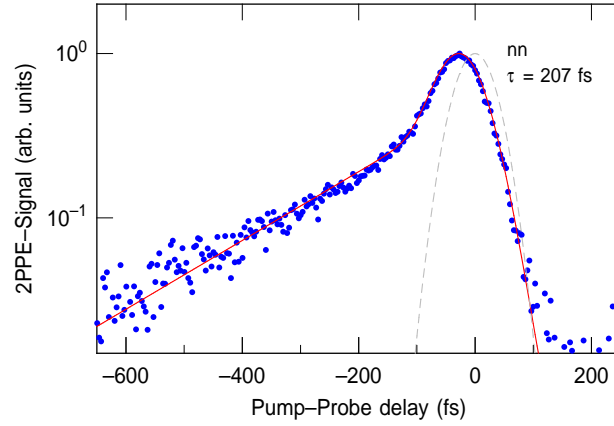


## 4.4 Zustand an der Vakuumkante



**Abb. 4.8:** Dispersion des Zustands an der Vakuumkante. Die Lage der jeweiligen Maxima ist durch schwarze Punkte gekennzeichnet.

Bei der Untersuchung des NTCDA/Ag(111)-Systems wurde ein weiterer Zustand bei Energien im Bereich der Vakuumkante gefunden. Bei winkelaufgelösten Messungen zeigte er die in Abbildung 4.8 dargestellte Dispersion. Seine Final State Energy liegt am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt bei  $E_{FS}^{nn} = 4.76$  eV und verschiebt bei höheren Winkeln bis zu etwa  $E_{FS}^{nn} = 4.95$  eV für einen Emissionswinkel von  $50^\circ$ . Da der Zustand wie in zeitaufgelösten Messungen zu sehen ist mit UV-Photonen ausgelesen wird, liegt er am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt  $E_{FS}^{nn} = 0.06$  eV über der Fermienergie. Es handelt sich bei dem Zustand nicht um die Vakuumkante, da diese in den 2PPE-Signalen getrennt zu sehen war. Zeitaufgelöste Messungen an der Vakuumkante zeigten zudem kein Vorhandensein einer Lebensdauer. Der obige Zustand hingegen zeigt eine Lebensdauer, welche ebenfalls vermessen wurde. Abbildung 4.9 zeigt Daten, die bei einem Verkippungswinkel von  $38.5^\circ$  aufgenommen wurden. Der Winkel wurde so groß gewählt, da die Energie des Zustands in der Nähe des  $\bar{\Gamma}$ -Punkts der der Vakuumkante entspricht. Der Fit der Messdaten erwies sich als schwierig, da die Elektronen aufgrund ihrer geringen kinetischen Energie sehr anfällig für Störfelder sind, sodass die Lebensdauer nur grob auf  $\tau_{nn} = 200 \pm 50$  fs abgeschätzt werden kann.



**Abb. 4.9:** Lebensdauer des Zustands an der Vakuumkante. Neben den Datenpunkten (blau) sind der Fit (rot) sowie die Kreuzkorellation (grau) eingezeichnet.

## 4.5 Diskussion der Ergebnisse

Ein dem an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche gefundenen Interface-Zustand ähnlicher Zustand existiert auch am in dieser Arbeit untersuchten System NTCDA/Ag(111). Die geringere Bindungsenergie von 0.35 eV gegenüber ca. 0.6 eV kann dadurch erklärt werden, dass eine schwächere chemische Wechselwirkung zwischen den NTCDA-Molekülen und dem Silbersubstrat vorliegt. Die Lebensdauer des IS liegt mit  $\tau_{IS} = 122$  fs deutlich höher als bei der ML PTCDA, an der die Lebensdauer bei  $\tau_{IS} = 50$  fs liegt. Die Dispersion des Zustands zeigt Ähnlichkeiten zu der beim PTCDA. Während jedoch beim PTCDA der gesamte Zustand zu höheren Energien dispergiert, spaltet der IS beim NTCDA in einen dispergierenden und einen nicht-dispergierenden Anteil auf.

Für die Interpretation des Zustands gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten. Es könnte sich analog zum PTCDA um einen shockleyartigen Interface-Zustand oder aber um einen durch die Adsorption modifizierten Molekülzustand handeln. Für die Interpretation des Zustands als Interface-Zustand mit starker Beteiligung des Shockley-Oberflächenzustands spricht zum einen die Tatsache, dass die Bindungsenergie im erwarteten Bereich liegt. Weiterhin zeigt der dispergierende Anteil des Zustands ein ähnliches Verhalten wie der IS-Zustand an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche. Nimmt man an, dass die Lebensdauer linear mit dem für den Zerfall zur Verfügung stehenden Phasenraum skaliert, so müsste die Lebensdauer des Zustands beim NTCDA aufgrund der um den Faktor 1.75 kleineren Bindungsenergie eine etwa  $(1/1.75)$ -fach längere Lebensdauer zeigen. Diese ist aber mit etwa 90 fs deutlich geringer als die gemessenen 122 fs. Eine einfache Analogiebe-

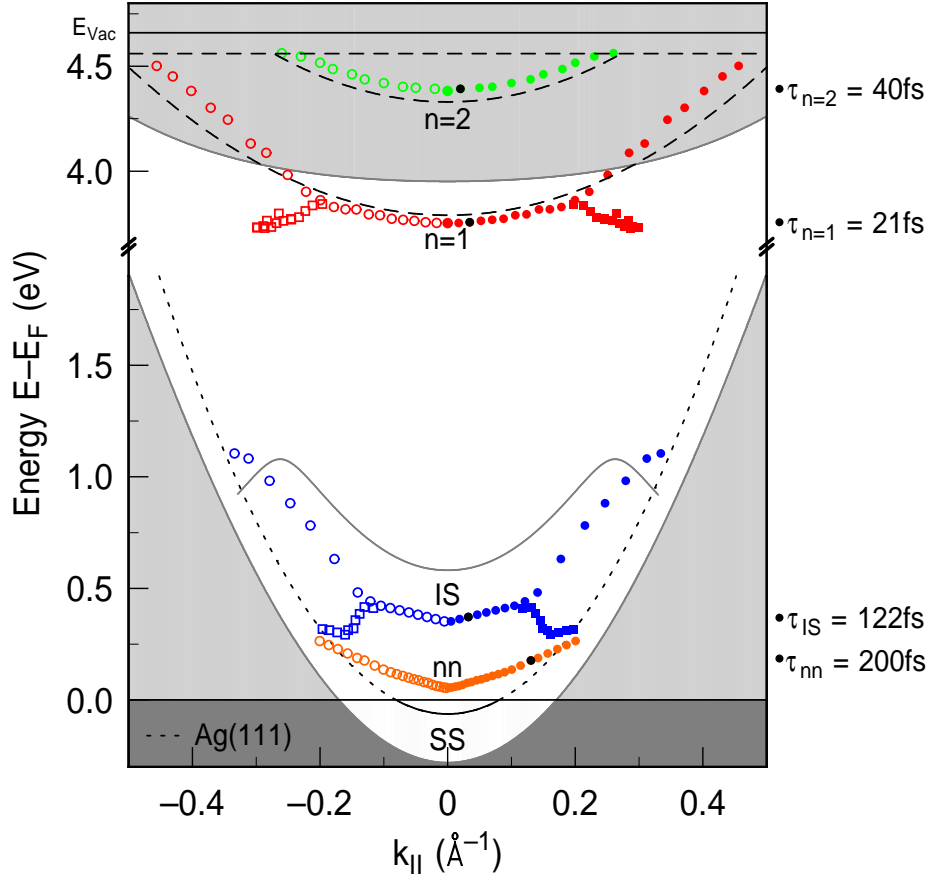
trachtung kann also die Eigenschaften des Zustands nicht gänzlich erklären. Ein weiteres Argument gegen diese Interpretation könnte der an der Vakuumkante gefundene Zustand sein. Falls es sich bei diesem Zustand um den Shockley-Oberflächenzustand handeln sollte, wäre ein maßgebliche Beteiligung des Shockley-Zustands am Interface-Zustand auszuschließen. Die für den Zustand an der Vakuumkante gefundene Lebensdauer von  $\tau_{nn} \approx 200$  fs, die bei einem Verkipfungswinkel von  $38.5^\circ$  und einer Bindungsenergie von  $E_B^{(nn)} = 0.15$  eV gemessen wurde, ließe sich durch den geringeren zum Zerfall zur Verfügung stehenden Phasenraum erklären. Da die Bindungsenergie etwa 1/4 der Bindungsenergie des PTCDA-Interfacezustands beträgt, sollte die Lebensdauer etwa vier mal so lang, also etwa 200 fs sein.

Interpretiert man den Interfacezustand als Molekülzustand, kann die vergleichsweise lange Lebensdauer besser erklärt werden. Bei Lumineszenz-Messungen an PTCDA zeigten die Molekülzustände der höheren Monolagen Lebensdauern im Nanosekundenbereich. Dabei nahm die Lebensdauer bei Annäherung an die Substratoberfläche stark ab. Während die Zustände in der neunten Monolage noch Lebensdauern von etwa 30 ns zeigen, beträgt die Lebensdauer in der zweiten Monolage nur noch etwa 4 ps [33]. Dies ist zwar deutlich länger als die gemessene Lebensdauer von  $\tau_{IS} = 122$  fs, allerdings zeigt die Monolage NTCDA auf Ag(111) keine Lumineszenz, da durch die Chemisorption auf dem Substrat der LUMO des Moleküls unter das Fermi-Niveau gezogen und halb gefüllt wird. Dieser stark metallische Charakter sollte die Lebensdauer signifikant verkürzen. Ausserdem wäre die Deutung des Zustands als Molekülzustand verträglich mit der Interpretation des Zustands an der Vakuumkante als Shockley-Zustand. Nicht zu erklären ist so die Dispersion des Zustands. Ein Molekülzustand sollte aufgrund der geringen Wechselwirkung der Moleküle untereinander in der Ebene der Monolage stark lokalisiert sein und keine Dispersion zeigen. Trotzdem weisen die Ergebnisse darauf hin, dass selbst wenn der Shockley-Oberflächenzustand an der Bildung des Interface-Zustands beteiligt ist, der Molekülcharakter des IS stärker ausgeprägt ist als an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche.

Der IS und der  $n=1$  Bildpotentialzustand zeigen eine ähnliche Dispersion. Da auch die Lebensdauer des Bildpotentialzustands kürzer ist als bei der sauberen Ag(111)-Oberfläche weist dies auf einen stärkeren Metallcharakter des Zustandes hin. Dies wird unterstützt durch die Tatsache, dass die Bindungsenergie des Zustands mit  $E_B = 0.96$  eV größer ist als die für reine Bildpotentialzustände erlaubte Obergrenze von 0.85 eV. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass der  $n=1$  Bildpotentialzustand ähnlich zum IS im Interface lokalisiert ist.

Der zweite Bildpotentialzustand zeigt kein Aufspalten bei höheren Winkeln und eine Dispersion, die der an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche gleicht.

Zusammen mit der gegenüber dem Wert bei der sauberen Oberfläche verlängerten Lebensdauer weist dies darauf hin, dass der  $n=2$  Bildpotentialzustand nicht im Interface, sondern vor der ML lokalisiert ist. Im Rahmen der winkelaufgelösten Messungen konnten allerdings maximal Parallelimpulse untersucht werden, die nur unwesentlich größer sind als die, bei denen der IS und der  $n=1$  Bildpotentialzustand aufspalten. Obwohl keine Anzeichen dafür gefunden wurden, ist daher nicht komplett auszuschließen, dass der  $n=2$  Bildpotentialzustand bei höheren Winkeln ein ähnliches Verhalten zeigt.



**Abb. 4.10:** Projizierte Bandstruktur der Ag(111)-Oberfläche mit Lage der vermessenen Zustände. Gezeigt sind der  $n=1$  Bildpotentialzustand (rot), der  $n=2$  Bildpotentialzustand (grün), der Interface-Zustand (blau) sowie der Zustand an der Vakuumkante (orange). Bei den Zuständen, die für höhere Parallelimpulse aufspalten, sind sowohl der dispergierende Anteil (Kreise) als auch der nicht-dispergierende Anteil (Quadrate) dargestellt. Zur Verbesserung der Anschaulichkeit sind jeweils die gespiegelten Daten für negative Parallelimpulse eingezeichnet (unausgefüllte Marker). Als Referenz sind außerdem die ersten beiden Bildpotentialzustände sowie der Shockley-Oberflächenzustand der sauberen Probe gezeigt (schwarz gestrichelt). Zum Vergleich mit dem Interfacezustand des NTCDA ist in grau die Dispersion des PTCDA-Grenzflächenzustands gezeigt. Bei den vier gezeigten Zuständen ist jeweils der Parallelimpuls, bei dem Lebensdauermessungen durchgeführt wurden, mit einem schwarzen Punkt markiert. Die Ergebnisse der jeweiligen Messung sind am rechten Rand gezeigt.

## 5. Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Arbeit sind in Abbildung 4.10 in die projizierte Bandstruktur der Ag(111)-Oberfläche eingetragen. Dabei ist jeweils die Dispersion der einzelnen Zustände geweiht. Desweiteren sind die Ergebnisse der Lebensdauermessungen sowie Dispersionskurven einzelner Zustände der sauberen sowie mit einer ML PTCDA bedeckten Ag(111)-Oberfläche eingezeichnet. Alle Details sind der Bildunterschrift zu entnehmen.

Die Untersuchung der NTCDA/Ag(111)-Grenzfläche zeigte einige Analogien zu dem bereits gut untersuchten PTCDA/Ag(111)-Modellsystem. Es bildet sich durch Adsorption der Monolage ein Interface-State aus, der in der Grenzschicht lokalisiert ist. Dies weist darauf hin, dass es sich hierbei um ein generelles Interface-Phänomen handeln könnte. Der gefundene Interfacezustand zeigt einen stärkeren Molekülcharakter als der Zustand an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche, was sich in der deutlich längeren Lebensdauer zeigt. Der genaue Entstehungsprozess des Zustands bedarf weiterer Untersuchungen. Der erste Bildpotentialzustand spaltet ebenso wie der Interface-Zustand bei höheren Probenwinkeln in einen dispergierenden und einen nicht-dispergierenden Anteil auf. Der  $n=2$  Bildpotentialzustand zeigt dieses Verhalten nicht. Die Lebensdauern der Bildpotentialzustände sind vergleichbar mit denen am PTCDA/Ag(111)-Interface. Außerdem wurde ein Zustand an der Vakuumkante gefunden, der Dispersion sowie eine Lebensdauer im Bereich von  $\tau_{nn} = 200$  fs zeigt.

In künftigen Messungen sollte die Abhängigkeit der Elektronendynamik von der Schichtstruktur untersucht werden. Dazu ist eine reproduzierbare Methode zur Präparation und Aufrechterhaltung des CML notwendig. Eine Vermessung der Eigenschaften der Zustände an der Grenzfläche in Abhängigkeit der Schichtdicke, wie sie für PTCDA durchgeführt wurde, ist bei NTCDA nicht sinnvoll, da nichts über die Struktur der höheren Lagen bekannt ist. Sobald Informationen über die Morphologie und ein gegebenenfalls geordnetes Wachstum der höheren Lagen bekannt sind, könnten entsprechende Messungen weiteren Aufschluss über Analogie und Unterschiede der beiden Systeme geben. Der Charakter des an der Vakuumkante gefundenen Zustands sollte genauer untersucht werden, um festzustellen, welchen Ursprung dieser hat und ob es sich um den Shockley-Oberflächenzustand handelt.



# Literaturverzeichnis

- [1] M. Eremtchenko, J. A. Schaefer, and F. S. Tautz. Understanding and Tuning the Epitaxy of Large Aromatic Adsorbates by Molecular Design. *Nature*, 425:602–05, 2003.
- [2] Y. Zou, L. Kilian, A. Schöll, T. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach. Chemical Bonding of Ptcda on Ag Surfaces and the Formation of Interface States. *Surf. Sci.*, 600:1240–51, 2006.
- [3] R. Temirov, S. Soubatch, A. Luican, and F. S. Tautz. Free-Electron-Like Dispersion in an Organic Monolayer Film on a Metal Substrate. *Nature*, 444:350–53, 2006.
- [4] F. S. Tautz. Structure and Bonding of Large Aromatic Molecules on Noble Metal Surfaces: The Example of Ptcda. *Prog. Surf. Sci.*, 82:479–520, 2007.
- [5] C.H. Schwalb, S. Sachs, M. Marks, A. Schöll, F. Reinert, E. Umbach, and U. Höfer. Electron lifetime in a shockley-type metal-organic interface state. *Phys. Rev. Lett.*, 101:146801, 2008.
- [6] A. Yang, S. T. Shipman, S. Garrett-Roe, J. Johns, M. Strader, P. Szymanski, E. Muller, and C. Harris. Two-Photon Photoemission of Ultrathin Film Ptcda Morphologies on Ag(111). *J. Phys. Chem. C*, 112:2506–13, 2008.
- [7] C. H. Schwalb, M. Marks, S. Sachs, A. Schöll, E. Umbach, and U. Höfer. Time-resolved measurements of electron transfer processes at the ptcda/ag(111) interface. 75:23, 2010.
- [8] S. Sachs, C. H. Schwalb, M. Marks, A. Schöll, F. Reinert, E. Umbach, and U. Höfer. Electronic structure at the perylene-tetracarboxylic acid dianhydride/ag(111) interface studied with two-photon photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 131:144701, 2009.



- [9] N. L. Zaitsev, I. A. Nechaev, and E. V. Chulkov. Change in Surface States of Ag(111) Thin Films Upon Adsorption of a Monolayer of Ptcda Organic Molecules. *J. Exp. Theor. Phys.*, 110:114–20, 2010.
- [10] Kai Schubert. *Ultraschnelle Ladungsträgerdynamik in Bildpotentialresonanzen und an Halbleiter-Isolator-Grenzflächen*. Ddissertation, Philipps-Universität Marburg, 2007.
- [11] Manuel Marks. *Elektronendynamik in Bildpotentialzuständen auf Ag(111) und an der Grenzschicht PTCDA/Ag(111)*. Ddiplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2008.
- [12] E. Milton Cole and H. Morrel Cohen. Image-Potential-Induced Surface Bands in Insulators. *Phys. Rev. Lett.*, 23:1238–41, 1969.
- [13] V. B. Shikin. Motion of Helium Ions near a Vapor-Liquid Surface. *Soviet Physics JETP-USSR*, 31:936, 1970.
- [14] C. C. Grimes and T. R. Brown. Direct Spectroscopic Observation of Electrons in Image-Potential States Outside Liquid Helium. *Phys. Rev. Lett.*, 32:280–83, 1974.
- [15] P. M. Echenique and J. B. Pendry. The Existence and Detection of Rydberg States at Surfaces. *Journal of Physics C-Solid State Physics*, 11:2065–75, 1978.
- [16] V. Dose, W. Altmann, A. Goldmann, U. Kolac, and J. Rogozik. Image-Potential States Observed by Inverse Photoemission. *Phys. Rev. Lett.*, 52:1919–21, 1984.
- [17] D. Straub and F. J. Himpsel. Identification of Image-Potential Surface States on Metals. *Phys. Rev. Lett.*, 52:1922–24, 1984.
- [18] K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess, and W. Steinmann. 2-Photon Photoemission Via Image-Potential States. *Phys. Rev. Lett.*, 55:300–03, 1985.
- [19] P. M. Echenique, J. M. Pitarke, E. V. Chulkov, and A. Rubio. Theory of Inelastic Lifetimes of Low-Energy Electrons in Metals. *Chem. Phys.*, 251:1–35, 2000.
- [20] J. Osma, I. Sarria, E. V. Chulkov, J. M. Pitarke, and P. M. Echenique. Role of the Intrinsic Surface State in the Decay of Image States at a Metal Surface. *Phys. Rev. B*, 59:10591–98, 1999.

- [21] G. Fuster, J. M. Tyler, N. E. Brener, J. Callaway, and D. Bagayoko. Electronic-Structure and Related Properties of Silver. *Phys. Rev. B*, 42:7322–29, 1990.
- [22] M. Weinelt. Time-Resolved Two-Photon Photoemission from Metal Surfaces. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14:R1099–R141, 2002.
- [23] A. Goldmann, V. Dose, and G. Borstel. Empty Electronic States at the (100), (110), and (111) Surfaces of Nickel, Copper, and Silver. *Phys. Rev. B*, 32:1971–80, 1985.
- [24] W. Shockley. On the Surface States Associated with a Periodic Potential. *Physical Review*, 56:317–23, 1939.
- [25] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Hufner. Direct Measurements of the L-Gap Surface States on the (111) Face of Noble Metals by Photoelectron Spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 63:115415, 2001.
- [26] Christian Schwalb. *Untersuchung der Elektronendynamik an der PTCDa/Ag(111)-Grenzfläche*. Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2008.
- [27] U. Stahl, D. Gador, A. Soukopp, R. Fink, and E. Umbach. Coverage-Dependent Superstructures in Chemisorbed Ntcda Monolayers: A Combined Leed and Stm Study. *Surf. Sci.*, 414:423–34, 1998.
- [28] C. Stadler, S. Hansen, A. Scholl, T. L. Lee, J. Zegenhagen, C. Kumpf, and E. Umbach. Molecular Distortion of Ntcda Upon Adsorption on Ag(111): A Normal Incidence X-Ray Standing Wave Study. *New J. Phys.*, 9:1–14, 2007.
- [29] A. Bendounan, F. Forster, A. Scholl, D. Batchelor, J. Ziroff, E. Umbach, and F. Reinert. Electronic Structure of 1 ML Ntcda/Ag(111) Studied by Photoemission Spectroscopy. *Surf. Sci.*, 601:4013–17, 2007.
- [30] L. Kilian, U. Stahl, I. Kossev, M. Sokolowski, R. Fink, and E. Umbach. The Commensurate-to-Incommensurate Phase Transition of an Organic Monolayer: A High Resolution Leed Analysis of the Superstructures of Ntcda on Ag(111). *Surf. Sci.*, 602:2427–34, 2008.
- [31] A. C. Thomson and D. Vaughan. *X-Ray Data Booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California, USA, 2001.

- [32] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg (Editor). *Handbook of X-Ray Photoelektron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979.
- [33] Andreas Namgalies. Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2010.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schaubild zur Photoemission . . . . .	4
2.2	Bildpotentialzustände . . . . .	8
2.3	Bandstruktur von Silber . . . . .	9
2.4	Oberflächenbandstruktur von Ag(111) . . . . .	10
2.5	Strukturformel NTCDA . . . . .	11
2.6	STM-Aufnahmen des CML und RML . . . . .	12
2.7	Anordnung der Moleküle in $\alpha$ - und $\beta$ -Phase . . . . .	13
2.8	Vertikale Struktur des adsorbierten NTCDA . . . . .	15
3.1	Pumpenplan der Zapes-II . . . . .	17
3.2	Präparationskammer der Zapes-II . . . . .	18
3.3	Manipulatorkopf und Molekularverdampfer . . . . .	19
3.4	Lasersystem der Zapes-II . . . . .	21
3.5	XPS der Ag3d-Doppellinie . . . . .	24
3.6	LEED Aufnahme zur Analyse der Schichtstruktur . . . . .	25
4.1	2PPE-Spektren clean Ag(111) und RML NTCDA/Ag(111) . .	28
4.2	Dispersion des n=1 Bildpotentialzustands . . . . .	30
4.3	Dispersion des n=2 Bildpotentialzustands . . . . .	31
4.4	Dispersion des Interfacezustands . . . . .	32
4.5	Lebensdauer des n=1 Bildpotentialzustands . . . . .	33
4.6	Lebensdauer des n=2 Bildpotentialzustands . . . . .	34
4.7	Lebensdauer des Interfacezustands . . . . .	35
4.8	Dispersion des Zustands an der Vakuumkante . . . . .	36
4.9	Lebensdauer des n=2 Bildpotentialzustands . . . . .	37
4.10	Projizierte Bandstruktur mit Zuständen . . . . .	40



# Danksagung

Zum Abschluss möchte ich mich gerne bei all denen Bedanken, die mich während der Zeit der Bearbeitung dieser Arbeit unterstützt haben. An erster Stelle gebührt mein Dank Herrn Prof. Dr. Ulrich Höfer, der mir mit der interessanten Aufgabenstellung die Möglichkeit gegeben hat, an der herausfordernden Forschungsarbeit teilzunehmen.

Desweiteren möchte ich Andreas Namgalies danken, der mich zu Beginn in den Laboralltag eingeführt und geduldig alle meine Fragen beantwortet hat. Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Betreuer Manuel Marks, ohne den diese Arbeit nicht hätte entstehen können. Während der gesamten Zeit stand er mir mit Anregungen und Erklärungen zur Seite und hatte immer ein offenes Ohr für alle meine Anliegen. Auch das Korrekturlesen dieser Arbeit hat er gerne übernommen.

Ebenso möchte ich dem Rest der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik danken, die mich freundlich aufgenommen hat und mich immer mit Tipps und Ratschlägen unterstützt hat.

Außerdem möchte ich mich an dieser Stelle bei meinen Eltern bedanken, die mir mein Studium überhaupt erst ermöglicht haben und immer noch ermöglichen. Vielen Dank!



# **Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich meine Bachelorarbeit mit dem Thema:

**Vermessung von Dispersion und Elektronendynamik der NTCDA/Ag(111)  
Grenzflächenzustände mittels 2-Photonen-Photoemission**

selbständig verfasst sowie alle wesentlichen Quellen und Hilfsmittel angegeben habe.

Name, Vorname: Schmidt, Benjamin

Marburg, 15.06.2010

Ort, Datum

---

Unterschrift





## **Einverständniserklärung**

Ich erkläre mich damit einverstanden, dass die vorliegende Arbeit

### **Dispersion und Elektronendynamik der NTCD/Ag(111)-Grenzflächenzustände**

---

in Bibliotheken allgemein zugänglich gemacht wird. Dazu gehört, dass sie

- von der Bibliothek der Einrichtung, in der ich meine Arbeit angefertigt habe, zur Benutzung in ihren Räumen bereit gehalten wird,
- in konventionellen und maschinenlesbaren Katalogen, Verzeichnissen und Datenbanken verzeichnet wird,
- der UB für die lokale Benutzung und für Fernleihzwecke zur Verfügung steht,
- im Rahmen der urheberrechtlichen Bestimmungen für Kopierzwecke genutzt werden kann.

Marburg, 15.06.2010

.....  
Unterschrift der Autorin/des Autors

.....  
Unterschrift der betreuenden Hochschul-  
lehrerin/des betreuenden Hochschullehrers